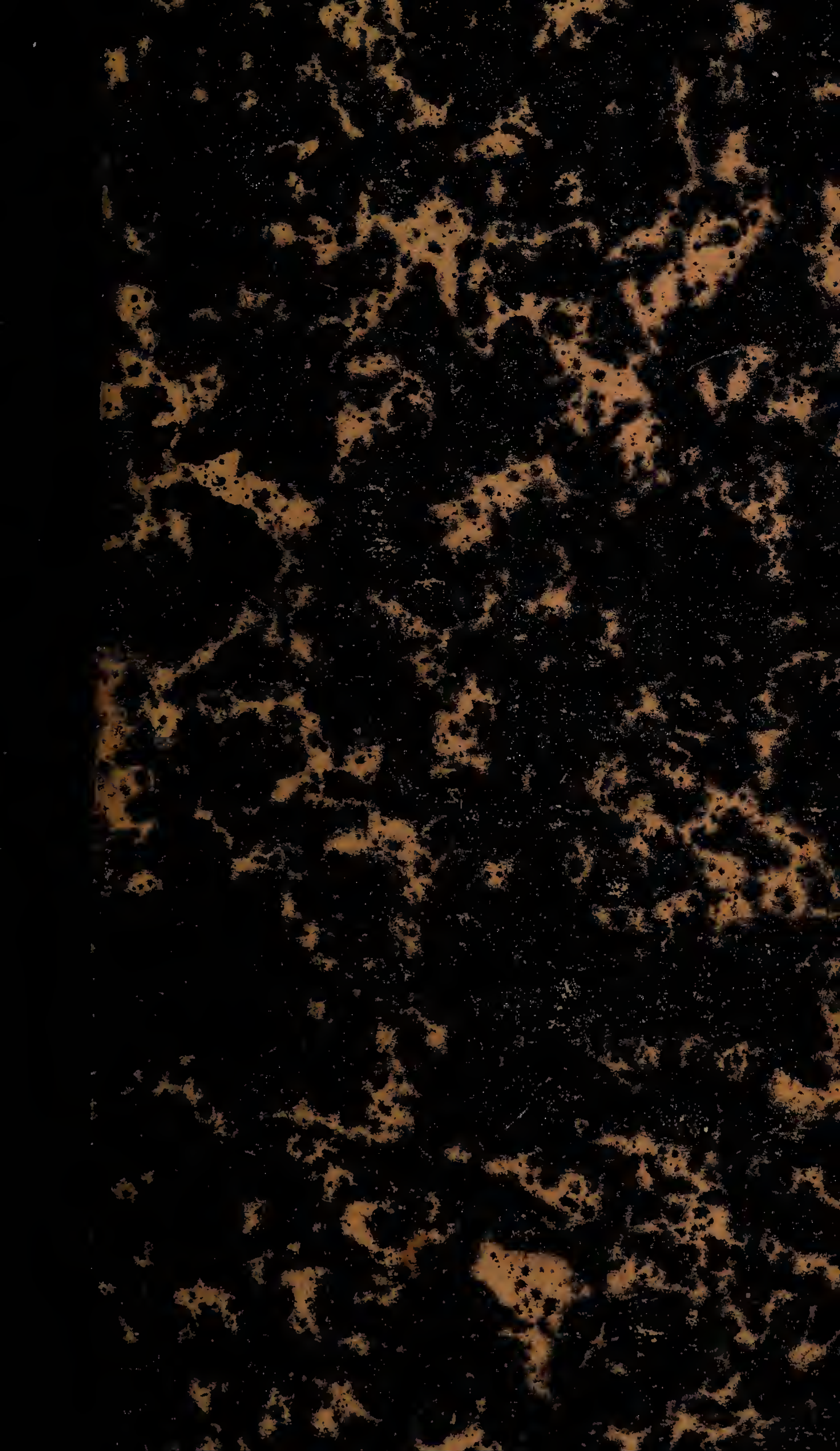


TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

D'ANALYSE QUALITATIVE

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

D'ANALYSE QUALITATIVE

INSTRUCTION PRATIQUE

A L'USAGE

DES LABORATOIRES DE CHIMIE

PAR LE Dr H. WILL

Professeur agrégé de l'Université de Giessen

Traduit de l'allemand

PAR LE Dr G.-W. BICHON

Traducteur des Lettres de M. JUSTUS LIEBIG sur la Chimie,
et auteur de plusieurs travaux sur cette science.



PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE, INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

LACROIX ET BAUDRY

RÉUNION DES ANCIENNES MAISONS L. MATHIAS ET DU COMPTOIR DES IMPRIMEURS

QUAI MALAQUAIS, 15



AVANT-PROPOS.

L'exercice pratique de l'analyse qualitative est une des bases fondamentales de l'étude de la chimie. Son utilité, ou plutôt sa nécessité est aujourd'hui si généralement sentie, qu'on ne se contente plus de suivre les cours professés par les chimistes les plus éminents, ni d'apprendre la science dans leurs livres, on veut, avec raison, pénétrer dans leurs laboratoires, se livrer aux manipulations, cultiver surtout l'analyse chimique sans la-

quelle pour la science, comme pour les arts, il n'y a pas de progrès possible.

Un traité élémentaire d'analyse qualitative, qui enseigne dans un petit volume, d'une manière simple, substantielle et méthodique, tout ce qu'il faut savoir pour devenir capable de découvrir et de séparer les parties constituantes des corps composés, un pareil traité, disons-nous, ne peut donc qu'être accueilli avec faveur de ceux qui désirent être promptement initiés dans cette partie si importante de la science.

Plusieurs ouvrages spéciaux existent déjà, il est vrai, sur la chimie analytique; on peut citer parmi les plus estimés ceux de MM. H. Rose, Frésénius, etc. Mais, quoique d'un mérite incontestable, ces traités laissent encore beaucoup à désirer, surtout pour les commençants. On peut

dire, avec raison, que le premier est, pour eux, trop volumineux, ou, si l'on veut, trop complet; que le second ne l'est pas assez. Dans le savant ouvrage de M. Rose un débutant doit s'embarrasser souvent à travers les mille sentiers par lesquels l'auteur le conduit à son but. Dans le plan trop réduit, au contraire, du traité de M. Frésénius, où il n'est question que des corps simples et de leurs combinaisons employés en pharmacie ou dans les arts et métiers, les indications manquent à l'élève pour se conduire de lui-même aussitot que son guide cesse de le tenir par la main. L'instruction pratique de M. Will dont nous donnons ici la traduction, est venue obvier à ces deux défauts, selon nous, l'un par excès, l'autre par insuffisance.

La marche que M. Will expose dans son livre, est d'ailleurs consacrée par la

longue expérience de l'auteur dans l'enseignement comme préparateur au laboratoire de Giessen. Dans la première et la deuxième partie, on trouve toutes les opérations typiques, toutes les réactions particulières avec lesquelles l'élève ne saurait trop se familiariser. Dans la troisième partie sont les généralisations, c'est-à-dire les principes et les opérations fondamentales, d'après lesquels une analyse doit être commencée, poursuivie et terminée.

Le chimiste reconnaîtra même dans plusieurs analyses spéciales, quelques réactions nouvelles qui viennent encore simplifier les recherches. Enfin, l'ouvrage se termine par des tableaux qui résument la méthode, et offrent l'ensemble des opérations et de leurs résultats. Si l'auteur n'a point grossi son livre des notions élémentaires et des

considérations purement théoriques qui se trouvent nécessairement dans les traités de chimie générale, c'est que ces notions sont supposées déjà acquises par celui qui veut se livrer à l'étude de l'analyse (1).

Au reste, pour donner d'avance une idée plus exacte encore de l'utilité de cette instruction pratique, il nous suffira d'ajouter que c'est à la demande même de M. J. Liebig que M. Will s'est décidé

---

(1) A ce sujet, nous croyons rendre service à nos lecteurs en leur indiquant ici l'ouvrage de M. J. Liebig, ayant pour titre : *Introduction à l'étude de la chimie.* Ils trouveront dans ce petit livre, exposés d'une manière succincte et claire, les principes généraux de cette science, les proportions chimiques de la théorie atomique, en un mot, toutes les notions élémentaires indispensables à celui qui veut aborder la chimie analytique. Cet ouvrage se vend aussi chez M. Mathias, quai Malaquais, 15.

à la rédiger et à la publier. Aucun éloge ne saurait valoir, en sa faveur, plus que cette phrase de l'illustre professeur, dans la préface dont il a honoré l'édition allemande :

« On trouvera dans cet opuscule, « dit-il, une exposition de la méthode « d'analyse qui a été suivie, avec succès, « pendant vingt-cinq ans, dans mon « laboratoire, etc. »

Ce sont tous ces motifs et notre sincère désir d'être utile aux jeunes gens qui veulent faire leur étude de l'analyse chimique, qui nous ont décidé à leur offrir cette traduction. Ce petit livre, comme on le voit, résume, sous une puissante approbation, la méthode d'enseignement pratiquée depuis longtemps dans un laboratoire de chimie, devenu, sous l'illustre savant qui le dirige, l'un des plus célèbres

et des plus fréquentés de l'Europe. Nous avons donc toute raison d'espérer que les jeunes chimistes français feront à l'ouvrage traduit, un accueil aussi favorable que celui que l'édition originale a reçu en Allemagne.

LE TRADUCTEUR.

DE

L'ANALYSE QUALITATIVE.

PREMIÈRE PARTIE.

MANIÈRE DONT LES MÉTAUX ET LEURS OXYDES SE COMPORTENT AVEC LES RÉACTIFS.

Ier GROUPE.

MÉTAUX ALCALINS :

POTASSIUM. — SODIUM. — LITHIUM. — AMMONIUM.

Les métaux de ce groupe ont une pesanteur spécifique moindre que celle de l'eau; ils décomposent celle-ci à la température ordinaire avec dégagement de gaz hydrogène. Leurs combinaisons avec le *chlore, le brôme, l'iode, le soufre et l'oxygène* sont solubles dans l'eau, ainsi que celles de leurs oxydes avec la plupart des

acides, notamment avec *les acides sulfurique, nitrique, phosphorique et carbonique.* — Les réactions les plus importantes de leurs combinaisons salines, au moyen desquelles on peut les reconnaître et les séparer qualitativement de la manière la plus simple, sont les suivantes :

A) *Potasse* (protoxyde de potassium, KO).—Lorsque la dissolution d'un sel de potasse n'est pas trop étendue d'eau, le *bichlorure de platine* ($Pt\,Cl_2$) y produit un précipité cristallin d'un jaune orange, qui est un chlorure double de platine et de potassium, désigné dans la nomenclature de M. Berzélius sous le nom de *chlorure platinico-potassique* ($KCl,\,Pt\,Cl_2$). Cette réaction se manifeste surtout lorsqu'on ajoute à la dissolution un peu d'acide chlorhydrique et d'alcool. —*L'acide tartrique* ($C_8\,H_4\,O_{10}$ ou $\overline{T}$), versé dans la dissolution d'un sel à base de potasse, donne lieu à un précipité cristallin, soit immédiatement, soit après un certain temps, selon que la dissolution est plus ou moins concentrée. Ce précipité, qui

est du bi-tartrate de potasse (crême de tartre, $\overline{T}$, KO+HO), est soluble dans 60 parties d'eau ; il se dissout plus facilement dans les acides minéraux puissants et dans les liqueurs alcalines.—Les sels de potasse purs (c'est-à-dire exempts de soude) communiquent à la flamme extérieure du chalumeau une teinte violette bien sensible ; cette coloration se manifeste encore lorsqu'on ajoute de l'alcool à la dissolution suffisamment concentrée d'un sel de potasse, et qu'on y met le feu.

B) *Soude* (protoxyde de sodium, N*a* O). —On distingue la soude (même en présence des deux autres alcalis fixes), principalement à la *forte teinte jaune* que ses sels communiquent à la flamme extérieure du chalumeau. Comme la soude forme avec les acides des combinaisons qui sont presque toutes solubles dans l'eau, on ne connaît que très peu de réactifs bien sûrs pour la séparer à l'état insoluble de sa dissolution dans ce liquide.—L'*Antimoniate de potasse* (KO, S*b* O_5), préparé avec beaucoup de soin, et versé dans une dissolu-

tion peu étendue d'un sel de soude *neutre*, ou du moins peu alcalin, y produit un précipité blanc d'antimoniate de soude (NaO, SbO_5). Avant de procéder à cette réaction, il faut bien s'assurer si la liqueur ne contient pas de terre alcaline ou quelque autre oxyde métallique du groupe suivant.

c) *Lithine* (oxyde de lithium, LiO). — Les sels à base de lithine se reconnaissent principalement à la propriété qu'ils ont de colorer la flamme extérieure du chalumeau d'une belle *couleur rouge carmin*, lorsque, placés sur un fil de platine, on les soumet à l'action de la pointe de la flamme intérieure. Cette coloration n'a pas lieu si le sel de lithine se trouve mêlé avec de la soude ; on n'aperçoit alors que la réaction de la soude, et la flamme ne prend plus qu'une teinte jaune. — Lorsqu'on évapore à siccité la dissolution limpide d'un sel de lithine, en présence d'un excès de phosphate et de carbonate de soude ($2NaO, PO_5 + NaO, CO_2$), et qu'on traite le résidu par l'eau, il reste un sel

double cristallin, qui est du phosphate de soude et de lithine ($2NaO,PO_5 + 2LiO,PO_5$) et qui, fondu avec du carbonate de soude sur une feuille de platine, donne une masse transparente.

D) *Ammoniaque* (azoture d'hydrogène NH_4O). — Les dissolutions de l'ammoniaque se comportent, avec le chlorure de platine et l'acide tartrique, de la même manière que celles de potasse, et donnent lieu aux mêmes réactions. Les précipités qui se forment ont une composition qui correspond à celle des combinaisons à base de potasse. Cependant on reconnaît l'ammoniaque d'une manière facile et sûre, même en présence de toutes les autres bases, à la propriété qu'ont les alcalis caustiques et les terres alcalines, de l'éliminer de ses combinaisons sous forme gazeuse (on se sert ordinairement de l'hydrate de chaux pour cette réaction). Si la dissolution contient un excès d'hydrate de chaux, l'odeur caractéristique qui se dégage en la chauffant, accuse la présence de l'ammoniaque, ou

bien, si cet alcali se trouve en trop faible quantité dans la dissolution pour affecter le sens de l'odorat, on la reconnaîtra indubitablement aux vapeurs blanches d'hydrochlorate d'ammoniaque (NH_4Cl), qui se produiront lorsqu'on présentera à la surface du liquide une baguette de verre humectée d'acide hydrochlorique assez fort mais non fumant.

IIe GROUPE.

MÉTAUX TERREUX ALCALINS :

BARIUM. — STRONTIUM. — CALCIUM. — MAGNÉSIUM.

Les métaux de ce groupe décomposent encore l'eau à la température ordinaire sans la présence d'aucun acide. Leurs combinaisons avec l'*oxygène* et le *soufre* sont, de même, solubles dans l'eau, mais à un moindre degré que celles des métaux alcalins. Le magnésium fait cependant exception ; son oxyde (*la magnésie*) est insoluble ou fort peu soluble dans l'eau.

Les oxydes de ces métaux : *la baryte, la strontiane, la chaux et la magnésie*, forment

tous, avec les acides carbonique et phosphorique, des combinaisons *insolubles* dans l'eau ; c'est pourquoi ils sont précipités de leurs solutions *neutres* par les sels solubles et neutres de ces acides. Leurs *sulfates* sont, ou *insolubles* dans l'eau et les acides (tels sont les sulfates de baryte et de strontiane), ou *très peu solubles* (sulfate de chaux), ou *facilement solubles* (sulfate de magnésie).

A) *Baryte* (protoxyde de barium, BaO).— Les sels de baryte solubles dans l'eau ne sont pas précipités par l'ammoniaque. Les carbonates des alcalis fixes et le carbonate d'ammoniaque (en ajoutant à ce dernier un peu d'ammoniaque libre et en chauffant légèrement), précipitent la baryte complétement à l'état de carbonate (BaO, CO_2). Tous les sulfates solubles, ainsi que l'acide sulfurique libre, précipitent complétement la baryte de toutes ses combinaisons, même de celles qui ne sont solubles que dans les acides ; le précipité est du sulfate de baryte (BaO, SO_3). La dissolution de sulfate de chaux elle-même,

traitée par les sels solubles à base de baryte, se décompose et donne un précipité de sulfate de baryte qui est insoluble dans les acides et les alcalis. Lorsqu'on verse de l'hydro-fluate de fluorure de silicium (acide hydrofluo-silicique, $3\,HFl+2\,SiFl_3$), dans la dissolution d'un sel de baryte, même quand elle est acide, on obtient un précipité de fluorure double de silicium et de barium ($3\,BaFl+2\,SiFl_3$), qui est presque transparent, et qui, pour cette raison, n'est bien visible que lorsqu'il s'est déposé. En faisant réagir les phosphates alcalins sur les sels neutres de baryte, il se forme un précipité de phosphate de baryte ($2\,BaO, PO_5$), qui est facilement soluble dans les acides et même dans l'acide acétique.

La plupart des sels à base de baryte communiquent à la flamme de l'alcool une couleur verte jaunâtre.

B) *Strontiane* (protoxyde de strontium, SrO). — Les combinaisons de la strontiane se rapprochent beaucoup, par leurs propriétés chimiques, de celles de la ba-

ryte. Toutefois, le sulfate de strontiane (SrO, SO_3), n'est pas tout à fait aussi insoluble dans l'eau et dans les acides, que le sulfate de baryte; c'est pourquoi dans les dissolutions de strontiane qui ne sont pas trop concentrées, le précipité n'apparaît pas aussitôt après qu'on y a ajouté une dissolution de sulfate de chaux ou de toute autre sulfate soluble, mais seulement après un temps plus ou moins long. — L'acide hydro-fluo-silicique ne détermine pas de précipité dans les dissolutions des sels de strontiane. Ces sels donnent à la flamme de l'alcool la couleur rouge carmin.

Lorsque la strontiane se trouve mêlée à de la baryte, on distingue les deux corps en dissolvant leurs carbonates dans l'acide chlorhydrique et en les transformant ainsi en chlorures ; on évapore jusqu'à siccité ; on fait ensuite digérer le résidu dans l'alcool absolu ; le chlorure de strontiane se dissout, et sa présence dans la dissolution se manifeste facilement, au moyen de l'acide sulfurique, par la couleur de la flamme, etc.

c) *Chaux* (protoxyde de calcium, CaO). — La chaux se distingue essentiellement de la baryte et de la strontiane, en ce qu'elle forme avec l'acide sulfurique un précipité de sulfate de chaux (CaO, SO_3), qui est soluble dans beaucoup d'eau, mais qui l'est plus encore dans les acides ; de sorte que les dissolutions étendues des sulfates ne donnent pas de précipité dans les dissolutions de chaux.—L'acide oxalique et les oxalates solubles précipitent *complétement* la chaux de ses dissolutions neutres ; cela a lieu même avec une dissolution du sulfate de chaux. On se sert toujours de cette réaction pour se convaincre d'une manière certaine de la présence de la chaux.—Lorsqu'une dissolution de chaux contient de la baryte et de la strontiane, on précipite d'abord ces deux bases au moyen de l'acide sulfurique étendu ou du sulfate de potasse, on filtre la liqueur, on la neutralise par l'ammoniaque, et on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque; le précipité accuse la présence de la chaux; c'est de l'oxalate de chaux insoluble dans l'acide acétique, mais qui se

dissout facilement dans les acides minéraux.

Plusieurs sels de chaux, comme, par exemple, le chlorure de calcium ($CaCl$), et le nitrate de chaux (CaO, NO_5), sont solubles dans l'alcool contenant peu d'eau, et ils en colorent la flamme en *jaune rougeâtre*. —Le sulfate de chaux est insoluble dans l'alcool (même étendu d'eau); aussi la chaux est-elle complétement précipitée de ses dissolutions dans l'acide sulfurique par une addition d'alcool.

D) *Magnésie* (oxyde de magnésium, MgO). —La magnésie se distingue particulièrement des trois terres alcalines précédentes par la grande solubilité de son sulfate dans l'eau; ensuite en ce que, en présence de l'ammoniaque, elle n'est précipitée complétement que par les phosphates solubles. S'il y a absence de sels ammoniacaux ou d'ammoniaque libre, les sels solubles de magnésie sont encore précipités complétement par les *alcalis caustiques*, ainsi que par les *carbonates neutres des alcalis fixes*. L'ammoniaque les précipite

en partie. Ils ne sont point précipités, à froid, par le bi-carbonate d'ammoniaque, mais ils le sont en partie et lentement par le carbonate et le sesqui-carbonate d'ammoniaque, et plus promptement par ce dernier à la chaleur de l'ébullition. Tous ces précipités sont redissous au moyen d'une addition sufffisante d'une dissolution d'hydrochlorate d'ammoniaque. — Le précipité par le phosphate de soude en présence de l'ammoniaque, connu sous le nom de *phosphate ammoniaco-magnésien* ($2\,MgO, NH_4O + PO_5$), fait exception parmi ces derniers, ainsi que nous l'avons déjà dit; ce précipité est insoluble même dans un grand excès de sels ammoniacaux.

Lorsqu'on chauffe un sel de magnésie sur un charbon à la flamme du chalumeau, qu'on humecte le sel calciné avec une dissolution de nitrate de cobalt, et qu'on chauffe de nouveau pendant longtemps et avec force, la pièce d'essai prend une couleur rouge pâle, mais qui n'est pas rendue visible s'il y a d'autres oxydes métalliques en présence.

On sépare donc, d'une manière simple, la magnésie de la baryte, de la strontiane et de la chaux au moyen du carbonate d'ammoniaque si elle est en présence d'un sel ammoniacal. La magnésie, dans ce cas, reste complétement dissoute, tandis que les trois autres terres alcalines sont entièrement précipitées (surtout si l'on chauffe légèrement, et si l'on ajoute un peu d'ammoniaque). La présence de la magnésie dans la liqueur filtrée se reconnaît alors facilement en ajoutant à celle-ci du phosphate de soude.

Pour s'assurer de la présence des alcalis dans la magnésie, il faut donc, avant toute chose, éliminer les sels ammoniacaux qui pourraient s'y trouver. C'est à quoi l'on parvient en évaporant la solution jusqu'à siccité, et en calcinant le résidu. On traite ensuite celui-ci par l'eau, on ajoute de l'eau de baryte à la dissolution tant qu'il y a précipitation (le sulfure de baryte produit le même effet); on filtre; on précipite l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique ou du carbonate d'ammoniaque; on évapore de nou-

veau la liqueur filtrée, et l'on calcine. S'il y a résidu, il prouve la présence des alcalis, et alors on opère comme il a été dit plus haut au sujet de la potasse, de la soude et de la lithine. Si la dissolution que l'on analyse ainsi dans le but d'y découvrir la présence des alcalis, est exempte de sels ammoniacaux, on comprend que l'on peut se dispenser alors de la première évaporation et de la calcination qui la suit, attendu que, dans ce cas, la magnésie est complétement précipitée par la baryte caustique.

L'ammoniaque, et même le sulfhydrate d'ammoniaque, ne donnent lieu à aucun précipité lorsqu'on les fait réagir sur les sels des terres alcalines qui sont solubles dans l'eau, de même que sur la magnésie. Mais il n'en est pas ainsi des sels de ces mêmes bases qui sont insolubles dans l'eau, et solubles dans les acides sans cependant en être décomposés, par conséquent des combinaisons de celles-ci avec les *acides phosphorique*, *arsénique*, *fluorhydrique*, *borique*, *oxalique* et avec plusieurs autres acides organiques non volatils. La

précipitation a lieu principalement pour les combinaisons de la chaux avec presque tous les acides que nous venons de nommer. Quant à la magnésie, elle ne se trouve guère dans le même cas que pour son phosphate. — Lorsque les sels dont il s'agit sont dissous dans un acide, on les en précipite en neutralisant la dissolution par l'ammoniaque, ou, ce qui revient au même dans ce cas, par le sulfhydrate d'ammoniaque. — A l'égard des réactifs généraux qui servent à diviser les groupes, ils manifestent les mêmes réactions que les terres alcalines ; ils sont, notamment, insolubles dans la potasse. Lorsque, dans les recherches sur les acides, on en rencontre un ou plusieurs de ceux que nous venons d'indiquer, lesquels appartiennent presque tous à la classe des acides non volatils, il faut nécessairement tenir compte de la réaction ci-dessus si l'on ne veut point s'exposer à laisser échapper la terre alcaline. Si c'est l'acide oxalique, ou tout autre acide organique qui se trouve combiné avec la terre alcaline, le précipité calciné fera effervescence

avec les acides. Dans ce cas, la base redissoute dans l'acide chlorhydrique ne sera plus précipitée par l'ammoniaque et pourra être reconnue par la voie ordinaire. Si l'acide n'est autre que l'acide phosphorique, le précipité ne sera pas décomposé par la calcination; en le dissolvant alors dans l'acide chlorhydrique avec addition d'un acétate alcalin, on pourra démontrer la présence de la base, soit au moyen de l'oxalate d'ammoniaque (pour la chaux), soit au moyen d'une dissolution de sulfate de chaux ou de potasse (pour la baryte et la strontiane). Dans cette séparation de la baryte, de la strontiane et de la chaux, la magnésie reste en dissolution, et l'on reconnaît sa présence en saturant la liqueur avec l'ammoniaque, et en ajoutant du phosphate de soude.

IIIe GROUPE.

MÉTAUX DONT LES OXYDES NE SONT POINT PRÉCIPITÉS PAR L'ACIDE SULFHYDRIQUE LORSQU'ON AJOUTE A LEUR DISSOLUTION UN ACIDE MINÉRAL ; MAIS QUI, LORSQUE LA DISSOLUTION EST NEUTRE, SONT PRÉCIPITÉS PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE, SOIT A L'ÉTAT D'OXYDES, SOIT A L'ÉTAT DE SULFURES.

Ce groupe nombreux renferme les quinze métaux suivants :

L'*aluminium*, le *glucinium*, le *thorinium*, l'*yttrium*, le *cérium*, le *zirconium*, le *chrôme*, le *titane*, le *tantale* (1), le *manganèse*, le *fer*, le *zinc*, l'*urane*, le *cobalt* et le *nickel*.

Les oxydes des neuf premiers de ces métaux, n'échangent point, dans une dissolution aqueuse, leur oxygène pour le soufre qui entre dans la composition de l'acide sulfhydrique; c'est pourquoi ils sont précipités à l'état d'oxydes par l'action

(1) On pourrait encore ajouter à ces corps le *lanthane*, le *dydime*, l'*erbium* et le *terbium* qui se placent à côté du *cérium* ou de l'*yttrium*, ainsi que le *niobium* qui se rapproche du *titane;* on les a omis, parce que la manière dont ils se comportent dans l'analyse qualitative exige une étude qui n'a pas encore été assez approfondie.

de l'ammoniaque qui entre dans la composition du sulfhydrate d'ammoniaque, (précipitation dans laquelle il y a dégagement d'acide sulfhydrique). On a par exemple : AL_2O_3, 3 ClH + 3 (NH_3, SH) = AL_2O + 3 (NH_3, ClH) + 3 SH. Ce sont, à l'exception du chrôme, du titane et du tantale, les métaux terreux proprement dits. — Les oxydes des six autres métaux sont décomposés, dans leurs dissolutions neutres, par l'acide sulfhydrique, et ils forment de l'eau et un sulfure insoluble dans ce liquide. On a par exemple : M*n*O, SO_3 + SH, NH_3 = M*n*S + SO_3, NH_4O. — Ces métaux, en présence des acides, décomposent l'eau et dégagent de l'hydrogène. Leurs sulfures, dans les mêmes conditions, dégagent de l'acide sulfhydrique; seulement, le sulfure de nickel et celui de cobalt sont difficilement décomposés par les acides minéraux étendus d'eau.

Quant à la manière de se comporter avec les réactifs qui, dans les analyses qualitatives, servent en général à ranger les corps par groupes, on peut subdiviser les oxydes

métalliques et les sulfures dont nous nous occupons ici, de la manière suivante :

1° En oxydes qui sont, ou tout à fait insolubles dans l'acide chlorhydrique, ou qui peuvent du moins être précipités, par l'ébullition, de leurs dissolutions dans les acides ; ce sont : *les acides titanique et tantalique;*

2° En sulfures insolubles, ou qui ne se dissolvent que difficilement dans l'acide chlorhydrique étendu : *sulfures de nickel* et *de cobalt ;*

3° En oxydes qui ne sont point précipités par l'ammoniaque, de leurs dissolutions contenant un sel ammoniacal, ce sont : *les protoxydes de nickel, de cobalt, de zinc, de fer et de manganèse;*

4° En oxydesqui sont précipités de leurs dissolutions (exemptes de sels ammoniacaux), par les alcalis caustiques fixes, et qui ne se dissolvent pas dans un excès du précipitant, ce sont : *le protoxyde de nickel, le protoxyde de cobalt, le protoxyde et le peroxyde de fer, le peroxyde d'urane, le protoxyde de manganèse, le protoxyde et le*

peroxyde de cérium, *l'oxyde d'yttrium* (*yttria*), *l'oxyde de zirconium* (*zircone*);

5° En oxydes solubles dans les alcalis caustiques fixes, de même que dans le carbonate d'ammoniaque : *l'oxyde de glucinium* (*glucine*);

6° En oxydes insolubles dans les alcalis caustiques fixes et dans l'ammoniaque, mais solubles dans le carbonate d'ammoniaque : *le peroxyde d'urane, le protoxyde et le peroxyde de cérium, la zircone, l'oxyde de thorinium* (*thorine*);

7° En oxydes que le sulfate de potasse précipite à l'état de sels doubles, de leurs dissolutions dans les acides : *le protoxyde et le peroxyde de cérium, la zircone, la thorine, l'yttria.*

Ces réactions servent de règle dans la marche à suivre pour découvrir qualitativement les corps de ce groupe; marche qui sera indiquée plus bas de manière à pouvoir en bien saisir l'ensemble. Quant à la manière spéciale dont chaque corps se comporte avec les réactifs, et qui nous permet de constater la présence de chacun d'eux, nous la trouvons dans ce qui suit :

1° *Oxydes métalliques qui sont précipités à l'état d'oxydes par l'hydrosulfate d'ammoniaque.*

(1) *Solubles dans la potasse: alumine, glucine* et *protoxyde de chrôme.*

A) *Alumine* (oxyde d'aluminium, $AL_2 O_3$). — L'alumine forme, avec les acides, des sels incolores, la plupart solubles et donnant une réaction acide. Ces sels perdent leur acide par la calcination quand cet acide est volatil. Presque toutes les combinaisons de l'alumine insolubles dans l'eau, sont solubles dans les acides. Les sels d'alumine, qu'on rencontre dans la nature, et qui ne sont pas décomposables par les acides, doivent être calcinés avec un carbonate alcalin, ou avec le bi-sulfate de potasse, si l'on veut rendre à l'alumine sa solubilité dans les acides.

Les *alcalis caustiques fixes* précipitent l'alumine de ses dissolutions dans les acides. Le précipité est un sel basique; il affecte la forme gélatineuse, et il se redissout dans un excès d'alcali. Si à cette dissolution alcaline on ajoute un sel

d'ammoniaque en quantité suffisante, l'alumine en est complétement précipitée. L'opération est plus sûre encore si on neutralise la liqueur par l'acide hydrochlorique, et si l'on ajoute de l'ammoniaque en excès.—L'*ammoniaque*, le *carbonaté d'ammoniaque* et les *carbonates alcalins fixes* (ces derniers avec dégagement d'acide carbonique), précipitent les sels à l'état d'alumine en hydrates qui ne se redissolvent plus dans un excès du précipitant.—Le phosphate de soude ($2NaO,PO_5$), précipite l'alumine de ses dissolutions lorsqu'elles ne contiennent pas trop d'acide. Le précipité est du phosphate d'alumine ($2Al_2O_3, 3PO_5$), lequel se comporte, à l'égard des acides minéraux et des alcalis, absolument comme l'hydrate d'alumine.— L'alumine ou le phosphate d'alumine dissous par un alcali caustique, et traité par le silicate de potasse (verre soluble, KO, SiO_2), est précipité à l'état de silicate d'alumine (Al_2O_3, SiO_2), et l'acide phosphorique reste dans la dissolution.

Lorsqu'on calcine au chalumeau un sel d'alumine, qu'on l'humecte ensuite

avec une solution d'un sel de cobalt et qu'on le calcine de nouveau fortement, le résidu prend une belle couleur bleue.

B) *Glucine* (oxyde de glucinium, GO).— Cet oxyde se comporte avec presque tous les réactifs d'une manière tout à fait analogue à l'alumine. Cependant il s'en distingue essentiellement en ce que sa dissolution alcaline étendue d'eau est précipitée par une ébullition prolongée, et le précipité redissous par les carbonates alcalins. Ces derniers, en effet, ajoutés aux dissolutions de glucine, en précipitent du carbonate de glucine et donnent un précipité volumineux qui se redissout dans un très grand excès du précipitant. Le carbonate d'ammoniaque dissout l'hydrate de glucine, ainsi que sa combinaison avec l'acide carbonique, plus facilement que ne le font les carbonates alcalins fixes. Si l'on fait bouillir la dissolution, l'oxyde de glucinium se précipite de nouveau.

Calcinés avec une solution de cobalt, les sels de glucine donnent un résidu gris.

c) *Protoxyde de chrôme* (Cr_2O_3). — Cet

oxyde, étant calciné, est presque insoluble dans les acides, mais il y devient facilement soluble lorsqu'il a été récemment précipité à l'état d'hydrate gélatineux, ou seulement desséché à une douce chaleur. —Les sels de cet oxyde reflètent une belle couleur verte ou violette quand on les regarde à la lumière de haut en bas; si on regarde celle-ci à travers, ils paraissent rouges.—Ceux qui ne sont pas solubles dans l'eau se dissolvent facilement dans l'acide chlorhydrique.

Dans les dissolutions de protoxyde de chrôme, l'ammoniaque produit un précipité bleu verdâtre qui est un hydrate de protoxyde de chrôme (Cr_2O_3, 3HO), lequel se dissout en *petite quantité* dans l'ammoniaque concentrée, et offre une teinte rouge comme celle de la fleur du pêcher. Le carbonate d'ammoniaque se comporte d'une manière tout à fait analogue. *Les alcalis fixes caustiques* déterminent un précipité de protoxyde de chrôme à l'état d'hydrate, qui, à froid, se dissout aisément et complétement dans un excès du précipitant, et communique une couleur verte à la

dissolution. Lorsqu'on fait bouillir pendant un temps prolongé cette dissolution alcaline, le protoxyde de chrôme tout entier se précipite à l'état *anhydre*, et la liqueur qui le surnage est limpide.

Si l'on fait fondre avec du sel de nitre, et en présence d'un alcali, du protoxyde de chrôme, soit libre, soit combiné, celui-ci est facilement transformé en acide chrômique (CrO_3), lequel, en combinaison avec l'alcali, est alors soluble dans l'eau.

A la flamme intérieure, aussi bien qu'à la flamme extérieure du chalumeau, l'oxyde de chrôme et ses combinaisons communiquent aux fondants (au sel de phosphore et au borax) une belle couleur verte d'émeraude.

(2) *Insolubles dans la potasse: Thorine, Yttria, Protoxyde de cérium, Zircône, Acide titanique.*

(A) *Thorine* (oxyde de thorium, T*h*O). — Cet oxyde terreux, qui est extrêmement rare dans la nature, se dissout facilement à l'état d'hydrate dans les acides, mais la dissolution ne se fait plus qu'avec peine

lorsque la thorine a été desséchée. Quand on l'a fait rougir au feu elle ne se dissout qu'à chaud dans l'acide sulfurique. Les dissolutions de thorine sont précipitées par les alcalis caustiques fixes ; le précipité en est volumineux et complétement insoluble dans u excès du précipitant. Les carbonates des alcalis fixes, ainsi que le carbonate d'ammoniaque, déterminent un précipité de carbonate de thorine, qui est un sel basique aisément soluble dans un excès du réactif lorsque la solution est concentrée. — Le sulfate de potasse produit peu à peu dans les sels de thorine un précipité d'un sulfate double (*sulfate thorinico-potassique*, Berz.), qui est entièrement insoluble dans un excès de la dissolution concentrée de sulfate de potasse.

(B) *Yttria* (oxyde d'yttrium, YO).—L'yttria est soluble dans les acides lors même qu'on l'a fait rougir au feu. Ses solutions se comportent avec les réactifs absolument de la même manière que les dissolutions de thorine. Cependant l'yttria s'en distingue essentiellement en ce que le sulfate

double (*le sulfate yttrico-potassique*, Berz.), est soluble dans beaucoup d'eau, de même que dans une dissolution étendue de sulfate de potasse.

(c) *Protoxyde de cérium* (CeO), et *peroxyde de cérium* (Ce_2O_3). — Le cérium se trouve toujours à l'état de protoxyde dans ses dissolutions, lorsqu'il a été chauffé avec l'acide chlorhydrique. Si la dissolution contient du peroxyde de cérium, il se produit un dégagement de chlore. Les dissolutions concentrées des sels du protoxyde ont une couleur rouge améthyste. Les *alcalis caustiques fixes*, ainsi que l'*ammoniaque*, donnent lieu à un précipité d'hydrate de protoxyde de cérium, qui est insoluble dans un excès du précipitant, et qui, à l'air, devient jaunâtre en absorbant de l'oxygène. Les *carbonates solubles* précipitent du carbonate de protoxyde de cérium, lequel se dissout en très petite quantité dans un excès du précipitant. Le *sulfate de potasse* donne, après quelque temps, un précipité blanc et cristallisé d'un sel double

(*sulfate céroso-potassique*, Berz.), qui est insoluble dans un excès de sulfate de potasse.

Au chalumeau, le protoxyde de cérium se transforme en peroxyde, en donnant, dans la flamme extérieure, avec le borax et le sel de phosphore, un verre *rouge*, dont la couleur disparaît en très grande partie par le refroidissement, et complétement dans la flamme intérieure.

(D) *Zircône* (oxyde de zirconium, *Zr*O). — Les combinaisons de zircône qu'on rencontre dans la nature ne peuvent être rendues complétement solubles qu'en les calcinant avec les alcalis caustiques. Si l'on calcine la zircône toute seule, elle ne devient soluble que dans l'acide sulfurique. Par ses propriétés chimiques, elle se rapproche plus particulièrement de la thorine et de l'yttria. Cependant ses dissolutions traitées à chaud, avec le sulfate de potasse, donnent lieu à un sel double (*sulfate zirconico-potassique*, Berz.), qui est blanc et presque insoluble dans l'eau et dans les acides. Lorsque la zircône a

été rougie au feu, elle diffère encore essentiellement de l'yttria en ce que ce dernier est soluble dans les acides.

(E) *Acide titanique* (TiO_2). — Les combinaisons de l'acide titanique qui se rencontrent dans la nature se décomposent quand on les fait calciner avec les carbonates alcalins. Il se forme, dans ce cas, un sel acide qui est le titanate alcalin, complétement soluble, à froid, dans l'acide chlorhydrique concentré, et même quand on le fait digérer dans cet acide à une douce chaleur. L'acide titanique dissous dans l'acide chlorhydrique, et, en général, dans les acides, se précipite sous forme de poudre blanche à la suite d'une ébullition prolongée. Dans cet état, il n'est plus soluble dans les acides, si ce n'est dans l'acide sulfurique concentré. Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins déterminent dans la dissolution chlorhydrique d'acide titanique, un précipité volumineux et blanc qui est l'hydrate d'acide titanique, lequel est insoluble dans un excès d'alcali, mais complétement soluble

à froid dans les acides. L'acide titanique se précipite également de ses dissolutions, lorsqu'elles ne contiennent pas trop d'acide chlorhydrique, et qu'on y ajoute de l'acide oxalique. Le précipité qui en résulte est une combinaison d'acide titanique et d'acide oxalique, qu'on désigne sous le nom d'*oxalate d'acide titanique*. Lorsqu'on veut laver sur un filtre l'acide titanique qui a été précipité soit par l'ébullition, soit par un alcali ; cet acide passe limpide avec l'eau à travers le papier; mais si l'on prolonge d'abord le lavage jusqu'à ce que tout l'acide ou tout l'alcali ait été séparé et qu'on lave ensuite l'acide titanique avec de l'eau pure, celle-ci filtre alors à l'état laiteux en entraînant avec elle tout l'acide.

Lorsqu'on plonge dans la dissolution chlorhydrique de l'acide titanique, soit du zinc, soit de l'étain ou du fer métalliques, cet acide est réduit par l'hydrogène, qui, à l'état naissant, le fait passer à un moindre degré d'oxydation; l'acide titanique ainsi réduit reste d'abord dissous

dans l'acide chlorhydrique, avec une couleur bleue ; mais, par l'action continue du métal, il finit par se précipiter sous forme de poudre violette.

Le *sulfite d'ammoniaque* précipite complétement l'acide titanique de ses dissolutions acides lorsqu'on a recours à la chaleur.

Le *cyanure de fer et de potassium* (prussiate de potasse du commerce, $2\,KCy + FeCy$), forme, dans une dissolution *pure* d'acide titanique, un précipité d'un rouge brun ; et lorsque la dissolution contient de l'oxyde de fer, il donne un précipité vert foncé.

L'acide titanique en présence de l'acide tartrique *n'est pas* précipité par les alcalis (il ne l'est pas non plus, par conséquent, par le sulfhydrate d'ammoniaque).

L'acide titanique *pur* colore d'un bleu-violet le verre du sel de phosphore quand celui-ci est refroidi (et mieux encore si l'on y ajoute un peu d'étain). Pour obtenir cet effet, il faut laisser le mélange long temps exposé à la flamme intérieure

du chalumeau. La teinte bleue disparaît dans la flamme extérieure.

L'acide titanique qui contient du fer, donne, dans la flamme intérieure du chalumeau, un globule d'une couleur rouge de sang.

3° *A l'état d'hydrate soluble dans la potasse, mais insoluble dans les acides.*

(A) *Acide tantalique* (TaO_3).—Les combinaisons de l'acide tantalique qui se rencontrent dans la nature, peuvent être rendues solubles par la calcination avec l'hydrate de potasse ou avec le bi-sulfate de potasse. L'acide tantalique calciné seul est insoluble dans tous les acides et les alcalis. Mais l'hydrate d'acide tantalique se dissout dans la potasse caustique, dans l'acide fluorhydrique, et dans une dissolution de bi-oxalate de potasse; il est du reste peu soluble dans l'acide sulfurique et dans plusieurs autres acides. Les carbonates alcalins précipitent l'acide tantalique à l'état d'hydrate, lorsque cet acide est dissous dans une solution de bioxalate de potasse. L'eau le précipite de

sa dissolution dans l'acide sulfurique, et l'acide tantalique ainsi précipité, et uni à de l'acide sulfurique, se dissout, à l'état humide, en grande proportion dans l'acide chlorhydrique concentré lorsqu'on l'y laisse longtemps séjourner. La dissolution chlorhydrique se trouble par l'ébullition, de même que par une addition d'acide sulfurique, ou par celle d'un sulfate. Lorsque l'on met l'acide tantalique récemment précipité, et contenant de l'acide sulfurique, en contact avec du zinc et de l'acide chlorhydrique étendu, il se dissout, et donne une liqueur d'une belle couleur bleue qui prend plus tard une teinte brune foncée.

II. *Oxydes métalliques qui sont précipités à l'état de sulfures par le sulfhydrate d'ammoniaque.*

(A) *Protoxyde de nickel*, (NiO). — Le protoxyde de nickel forme, avec les acides, des sels verts. Ceux qui sont privés de leur eau de cristallisation, ainsi que ceux qui sont anhydres, sont d'un jaune clair. Lorsque, par l'addition d'un acide minéral

puissant, on a rendu acides les dissolutions de ces sels, ils ne sont point précipités par l'*acide hydrosulfurique*. Les combinaisons neutres dissoutes dans un acide minéral, ne sont précipitées qu'*en partie* par ce réactif; mais si l'on y ajoute une quantité suffisante d'un acétate alcalin, elles sont précipitées presque *complétement*, puisque le précipité noir de sulfure de nickel (NiS), qui se forme, est, pour ainsi dire, insoluble dans l'acide acétique. Le sulfhydrate d'ammoniaque produit le même précipité noir dans les dissolutions de protoxyde de nickel neutres, ou qui ont été préalablement rendues ammoniacales. Un excès du réactif retient en dissolution une petite quantité de sulfure de nickel, ce qui fait que la liqueur qui surnage, ou qui a été séparée par la filtration, conserve toujours une couleur brune. Le sulfure de nickel se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, mais il est facilement soluble dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale.

L'*Ammoniaque* ne précipite dans les dissolutions de nickel qu'une faible par-

tie du métal à l'état d'hydrate de protoxyde de nickel ; il en est de même quand la dissolution est neutre. Si l'on ajoute de ce réactif en plus grande quantité, le précipité formé se redissout entièrement, et la couleur verte de la dissolution passe au bleu. Dans cette dissolution contenant du sel ammoniacal et de l'ammoniaque libre, la *potasse* produit un précipité vert-pomme d'hydrate de protoxyde de nickel, absolument comme si la dissolution *ne* contenait *point* d'ammoniaque.

Les *carbonates alcalins* déterminent un précipité d'un vert clair, qui se redissout facilement dans un excès du réactif en donnant à la liqueur une couleur bleue-verte. Les carbonates des terres alcalines ne précipitent pas, à froid, les sels de protoxyde de nickel. Le cyanure de potassium (KCy) produit un précipité blanc-verdâtre de cyanure de nickel ($NiCy$), qui se dissout facilement dans un excès du précipitant. La solution contient le cyanure double ($KCy + NiCy$), dont les acides (sulfurique ou chlorhydrique) précipitent le cyanure de nickel, tan-

dis que le cyanure de potassium est décomposé avec dégagement d'acide cyanhydrique (Cy H). Le cyanure de nickel ainsi précipité n'est rendu soluble dans un excès d'acide que par l'ébullition. Lorsqu'on verse de l'acide cyanhydrique dans une dissolution d'acétate de nickel, cet acide y fait naître un précipité de cyanure de nickel. La même réaction se manifeste lorsqu'on emploie une dissolution résultant d'un sel de protoxyde de nickel dont l'acide est un acide minéral, et qu'on y ajoute un acétate alcalin avant d'y verser l'acide cyanhydrique.

Dans la flamme extérieure du chalumeau, les sels de nickel donnent au globule de borax ou de sel de phosphore, une coloration rougeâtre qui disparaît peu à peu par le refroidissement. Le protoxyde de nickel, dans le verre de borax, soumis à l'action de la flamme intérieure du chalumeau, s'y réduit à l'état de métal sous forme de poussière fine, laquelle communique au verre une couleur grise.

(B) *Protoxyde de cobalt* (CoO). — Les sels

de cet oxyde sont ordinairement bleus à l'état anhydre. Il en est de même de leurs dissolutions concentrées, et de celles qui contiennent un acide libre. Les solutions étendues offrent toujours une couleur rouge-cramoisie. *L'acide hydrosulfurique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* se comportent, avec les dissolutions de protoxyde de cobalt, à peu près comme avec les dissolutions de protoxyde de nickel. Cependant le précipité noir de sulfure de cobalt (*Co*S), est tout à fait insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. L'acide hydrosulfurique précipite complétement le métal d'une dissolution de sel de cobalt qui contient un acétate alcalin.

L'*ammoniaque* versée dans des dissolutions neutres de protoxyde de cobalt exemptes de sels ammoniacaux, y précipite une partie de l'oxyde à l'état de sel basique, dont la couleur bleue passe peu à peu au rouge, mais qui devient subitement verte et brune si le sel est exposé au contact de l'air. Les dissolutions acides, ou qui contiennent de l'hydrochlorate d'ammoniaque, donnent, avec l'ammonia-

que, une liqueur rouge limpide, laquelle, étant exposée à l'air, absorbe promptement de l'oxygène et dépose un oxyde brun hydraté.—Les *alcalis caustiques fixes* déterminent dans les dissolutions de protoxyde de cobalt privées d'air, un précipité de flocons bleus qui, par l'ébullition, deviennent roses, mais qui, par l'absorption de l'oxygène de l'air, prennent une couleur verte-olive, ou une teinte violette sale. Si la dissolution d'un sel de cobalt contient beaucoup d'hydrochlorate d'ammoniaque, et qu'elle soit à l'abri du contact de l'air, une addition de potasse n'y détermine aucun précipité, tandis que, si l'air intervient, le réactif détermine alors un faible précipité brun.—Les *carbonates alcalins* produisent, dans les dissolutions des sels de cobalt, un précipité rouge de fleur de pêcher, lequel est un carbonate de cobalt qui se dissout facilement dans un excès de carbonate d'ammoniaque, en conservant la même couleur. — Les carbonates des terres alcalines ne donnent, *à froid*, aucun précipité dans les dissolutions des sels de protoxyde de co-

balt.—Le cyanure de potassium détermine dans les dissolutions acides du cobalt un précipité blanc-bleuâtre de cyanure de cobalt (Co Cy), lequel, en présence de l'acide cyanhydrique libre, se redissout facilement dans un excès du précipitant. Les acides ne précipitent plus de cyanure de cette dissolution, parce qu'elle contient alors une combinaison qu'on désigne sous le nom de cobalto-cyanide de potassium (*cyano-cobaltate-potassique*, Berz., $Co_2 Cy 6 + 3 K$) (1).

Lorsque la dissolution de protoxyde de cobalt contient, en même temps, du protoxyde de nickel, l'acide chlorhydrique produit, dans tous les cas, dans la dissolution de cyanure, un précipité verdâtre, lequel contient toujours le nickel en totalité, tandis que le cobalt n'est précipité totalement que lorsque, sur deux équivalents de cobalt, il se trouve au moins trois équivalents de nickel. Le précipité, dans ce cas, est une combinaison de cobalto-cyanide de nickel (*cyano-cobaltate-*

(1) $2 Co Cy + 3 K Cy + Cy H = Co_2 Cy_6 + 3 K + H.$

niccolique, Berz., $Co_2Cy_6 + 3\,Ni$). Lorsque le nickel est en plus grande proportion, le précipité contient alors aussi du cyanure de nickel ($NiCy$). Si c'est, au contraire, le cobalt qui se trouve en plus grande quantité, le précipité n'est alors que du cobalto-cyanide de nickel, et il reste encore du cobalt en dissolution à l'état de cobalto-cyanide de potassium.

Le borax (de même que le sel de phosphore), donne, avec le sel de cobalt, dans la flamme, soit extérieure, soit intérieure du chalumeau, un verre d'un beau bleu, dont la couleur n'est nullement ternie par la présence des autres oxydes du même groupe. Traités par la soude, sur du charbon, les sels de cobalt se comportent d'une manière analogue aux combinaisons de nickel, c'est-à-dire qu'ils se réduisent aussi en une poudre métallique.

(c) *Protoxyde de Manganèse* (MnO). — Les sels de protoxyde de manganèse sont, pour la plupart, solubles dans l'eau, et communiquent à celle-ci une couleur rose pâle. Tous sont solubles dans l'acide

chlorhydrique. Lorsqu'on chauffe avec cet acide les oxydes de manganèse d'un ordre plus élevé, ceux-ci se réduisent à l'état de protoxyde de manganèse, et il y a dégagement de chlore. Les sels de protoxyde de manganèse (même l'acétate) ne sont pas précipités par l'acide hydrosulfurique. *Le sulfhydrate d'ammoniaque* précipite tout le métal à l'état de sulfure de manganèse, lequel a une couleur rouge de chair. Ce précipité se dissout aisément dans l'acide acétique concentré, et, au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène et devient d'un brun noir. Si le sulfure de manganèse contient du fer, il prend immédiatement la couleur brune ou noire. Les *alcalis caustiques fixes* précipitent tout le manganèse à l'état d'hydrate de protoxyde de manganèse qui est blanc, mais qui devient promptement brun s'il est exposé à l'air. — Dans les dissolutions des sels neutres de protoxyde de manganèse, l'*ammoniaque* ne détermine guère que la précipitation de la moitié du protoxyde de manganèse à l'état d'hydrate blanc qui brunit à l'air. Les sels ammo-

niacaux redissolvent l'hydrate de protoxyde de manganèse, ou en empêchent la précipitation. C'est par la même raison que l'ammoniaque ne précipite point les sels de protoxyde de manganèse des dissolutions qui contiennent un acide libre. Cependant une dissolution de protoxyde de manganèse qui contient de l'ammoniaque libre, se trouble à l'air, et dépose successivement tout le métal à l'état d'hydrate brun de peroxyde de manganèse (Mn_2O_3, HO), pourvu toutefois qu'il y ait de l'ammoniaque en suffisante quantité.— Les *carbonates neutres des alcalis fixes*, de même que le *carbonate d'ammoniaque*, déterminent un précipité blanc de protocarbonate de manganèse qui ne change pas de couleur par son exposition à l'air, et qui n'est que peu soluble dans une dissolution d'hydrochlorate d'ammoniaque. — Les *carbonates des terres alcalines* ne donnent lieu, à froid, à aucune décomposition des sels de protoxyde de manganèse. — Quand on fait fondre un sel de manganèse avec de la soude sur une feuille de platine, il y a absorption d'oxygène,

et il se forme un sel *vert* de manganate de soude. C'est la réaction la plus sensible pour reconnaître le manganèse. L'addition, en petite quantité, d'un oxydant (de nitrate ou de chlorate de potasse), facilite la réussite de cette épreuve.

Le borax et le sel de phosphore combinés avec le manganèse, produisent, dans la flamme extérieure du chalumeau, des verres d'une couleur rouge-améthyste, laquelle disparaît quand on soumet la combinaison à l'action de la flamme intérieure.

(D) *Protoxyde de fer* (FeO).—Les dissolutions concentrées des sels de protoxyde de fer sont d'un bleu-verdâtre pâle; les solutions étendues sont incolores; les sels anhydres sont blancs. Par l'absorption de l'oxygène de l'air, le protoxyde de fer de ces sels se transforme en peroxyde, lequel, dans les dissolutions *neutres*, se dépose à l'état de sel basique avec une couleur jaune. Cette transformation du protoxyde de fer en peroxyde s'effectue plus promptement, et d'une manière plus complète,

au moyen des corps oxydants (tels que le chlore, l'acide hypo-chloreux et l'acide nitrique employé à chaud). Lorsqu'on oxyde du fer au moyen de l'acide nitrique, le deutoxyde d'azote qui se forme reste d'abord dissous en combinaison avec l'excès du sel de protoxyde de fer, et donne à la liqueur une couleur verte-brunâtre; mais cette combinaison se décompose par la chaleur, et le deutoxyde d'azote se dégage. (C'est par cette réaction qu'on découvre l'acide nitrique.) — Dans les dissolutions neutres de protoxyde de fer qui contiennent un acide minéral puissant, *l'acide hydrosulfurique* ne produit qu'un faible précipité noir de sulfure de fer (*Fe* S); et quand la dissolution est un peu acide il n'y a point de précipité. Cependant l'acétate de fer (ou une dissolution d'un sel de protoxyde de fer dans laquelle on a ajouté un acétate alcalin), fait exception; car, même lorsqu'il est acide, il est précipité partiellement par l'acide hydrosulfurique. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipite *tout* le métal à l'état de sulfure de fer, lequel est inso-

luble dans un excès de ce réactif. La présence de l'acide tartrique, ou d'autres acides organiques non volatils, fait qu'une petite quantité de sulfure de fer reste suspendue dans le liquide, de sorte que celui-ci conserve alors une couleur verte pâle; Mais en le faisant digérer à une chaleur modérée, tout le sulfure de fer se précipite, et la liqueur (à cause d'un excès de *sulfhydrate d'ammoniaque*) prend dans ce cas une couleur jaune pur. Le sulfure de fer s'oxyde très facilement au contact de l'air, et prend une couleur rouge-brun. — Les *alcalis caustiques fixes* précipitent tout le métal à l'état d'hydrate de protoxyde de fer qui est blanc, mais qui, exposé à l'air, ne tarde pas à devenir d'un vert sale, et finit par être d'un rouge-brun. — L'*ammoniaque* ne précipite *qu'en partie* les sels de protoxyde de fer, et s'il y a dans la dissolution une quantité suffisante d'acide libre, ou, ce qui revient au même, de sels ammoniacaux, elle ne donne plus lieu à aucun précipité. Cependant la liqueur qui contient de l'ammoniaque libre, et qui est exposée à l'air, absorbe

promptement de l'oxygène et dépose un oxyde d'un degré d'oxydation supérieur, qui est d'abord vert et qui devient ensuite brun. — Les *carbonates alcalins fixes*, ainsi que les carbonates d'ammoniaque, précipitent du proto-carbonate de fer qui est blanc et soluble dans l'hydrochlorate d'ammoniaque, et qui se comporte à l'air de la même manière que le protoxyde pur de fer. — Les *carbonates des terres alcalines* ne précipitent point les sels de protoxyde de fer. — *Le ferro-cyanure de potassium* (cyano-ferrure jaune de potassium, $2\,K\,Cy + Fe\,Cy$ ou $Cfy + 2\,K$) (1), produit, dans les dissolutions de protoxyde de fer (lorsqu'elles sont parfaitement exemptes de peroxyde de fer), un précipité blanc, et

---

(1) Cfy est le symbole d'un radical composé qui porte le nom de *ferro-cyanogène*, lequel contient 3 équivalents de cyanogène (azoture de carbone, $NC = Cy$) et 1 équivalent de fer.

Lorsqu'on traite le ferro-cyanure de potassium par un courant de chlore, il en résulte une nouvelle combinaison dont le radical, désigné sous le nom de *ferri-cyanogène* ($C_2\,N_2\,Fe_2 = 2\,Cfy$), contient deux fois autant de cyanogène et de fer que le ferro-cyanogène.

(*Note du traducteur.*)

dans celles qui contiennent de l'air, ou un peu de peroxyde de fer, il produit un précipité bleuâtre de ferro-cyanure double de potassium et de fer (*cyano-ferrite-ferroso-potassique*, Berz., $2\,Cfy + K + 3\,Fe$), qui, à l'air, ou en le traitant par le chlore ou par l'acide nitrique, devient promptement bleu. Il se produit alors un composé de $3\,Cfy + 4\,Fe$) (1) appelé ferro-cyanide de fer, connu dans le commerce sous le nom de bleu de Prusse, et désigné par M. Berzelius sous celui de cyanure-ferroso-ferrique. Le *ferri-cyanure de potassium* (cyano-ferrure rouge de potassium, $3\,K\,Cy + Fe^2\,Cy^3$ ou $2\,Cfy + 3\,K$), versé dans les dissolutions de protoxyde de fer, détermine immédiatement un précipité d'un

---

(1) 3 équivalents de ferro-cyanure double de potassium et de fer, perdent, dans ce cas, tout le potassium (3 équivalents) et 1 équivalent de fer, lesquels s'oxydent ainsi qu'il suit :

$$6\,Cfy + \left.\begin{matrix}3\,K\\9\,Fe\end{matrix}\right\} + 4O = (6\,Cfy + 8\,Fe) + 3KO + FeO.$$

—Le protoxyde de fer précipité (ou plutôt le sel de protoxyde de fer) se transforme en peroxyde en absorbant encore plus d'oxygène. Si l'on emploie du chlore, le potassium et le fer sont séparés à l'état de chlorures.

beau bleu de ferri-cyanure de fer ($2\,Cfy + 3\,Fe$), connu, dans le commerce, sous le nom de bleu de Turnbull, et dans lequel les trois atomes de potassium du ferri-cyanure de potassium ($2Cfy + 3K$) sont remplacés par trois équivalents de fer. Ces précipités sont insolubles dans les acides. Cependant les alcalis les décomposent facilement et précipitent du peroxyde de fer.—Au chalumeau, les combinaisons de protoxyde de fer ont les mêmes propriétés que celles du peroxyde.

(E) *Peroxyde de fer* ($Fe_2\,O_3$). — Les sels de peroxyde de fer donnent presque tous, avec l'eau, ou, lorsqu'ils y sont insolubles, avec l'acide chlorydrique, des dissolutions d'un brun jaune. Ces dissolutions, à l'état neutre, ou en présence d'un acétate alcalin, se décomposent par l'ébullition en donnant un précipité de peroxyde de fer à l'état d'hydrate. Si on traite ces mêmes sels de peroxyde de fer par du fer *métallique*, ou par l'*acide sulfureux*, ou l'*acide sulfhydrique*, ils sont réduits à l'état de sels à base de protoxyde, et si on les met en

contact avec ce dernier acide, il se produit un *précipité de soufre* qui rend la liqueur laiteuse (1).—Une dissolution d'un sel à base de peroxyde de fer, se comporte avec le sulfhydrate d'ammoniaque de la même manière que celle d'un sel de protoxyde, si ce n'est que le précipité noir de sulfure de fer (FeS), qui se forme, contient du soufre à l'état libre.—Les *alcalis caustiques*, ainsi que l'*ammoniaque*, précipitent complétement les sels de peroxyde de fer, à l'état d'hydrate de peroxyde de fer ($Fe_2O_3 + 2HO$), lequel est tout à fait insoluble dans un excès du précipitant, même en présence de sels ammoniacaux. La présence des acides organiques non volatils, celle du sucre, de l'albumine, empêchent cette précipitation. Les *carbonates alcalins* produisent le même précipité en dégageant de l'acide carbonique. — Les *carbonates des terres alcalines* précipitent complétement, même à froid, le peroxyde

(1) C'est-à-dire : $Fe_2O_5, 3SO_3 + F = 3(FeO,SO_3)$.— $Fe_2O_3, + SO_2 = 2FeO + SO_3$.—$Fe_2O_3 + SH = 2FeO + HO + S$.

de fer.—Le *phosphate de soude* produit un précipité blanc de phosphate de peroxyde de fer ($2\,Fe_2\,O_3$, $3\,PO_5 + 13\,aq$), lequel devient brun par les alcalis libres, et se dissout dans l'ammoniaque lorsqu'il y a du phosphate de soude en excès. Le phosphate de peroxyde de fer est insoluble dans l'acide acétique (ce qui est un moyen de séparer les phosphates qui ont pour bases des terres alcalines). — Le ferro-cyanure de potassium produit un beau précipité bleu de ferro-cyanide de fer (bleu de Prusse), insoluble dans l'acide chlorhydrique (1).—Le ferro-cyanure de potassium ne donne point de précipité, seulement le liquide prend une couleur plus foncée.

Les oxydes de fer et leurs combinaisons, étant soumis à l'action de la flamme extérieure du chalumeau, communiquent aux verres du borax et du sel de phosphore, une couleur rouge foncée qui s'at-

---

(1) 3 at. de ferro-cyanure de potassium ($3\,Cfy + 6\,K$) se décomposent ici avec 2 at. de sel de peroxyde de fer $2\,(Fe_2\,O_3, 3\,SO_3)$ en bleu de Prusse ($3\,Cy + 4\,Fe$), et en 6 at. d'un sel à base de potasse $6\,(KO, SO_3)$.

ténue à mesure qu'ils se refroidissent ; soumis à l'action de la flamme intérieure, ces oxydes communiquent aux mêmes verres une couleur verte qui disparaît tout à fait par le refroidissement.

Le fer est toujours séparé, à *l'état de peroxyde*, des autres métaux de ce groupe, il ne l'est jamais à l'état de protoxyde. C'est pourquoi, lorsque le sulfhydrate d'ammoniaque donne lieu à un précipité dont la couleur noire ou grisâtre indique la présence du fer, on doit toujours faire bouillir, avec une addition de quelques gouttes d'acide nitrique, la liqueur qu'on obtient en dissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique.

(F) *Protoxyde de zinc* (ZnO). — Les sels du protoxyde de zinc sont incolores, solubles dans l'eau pour la plupart, et tous solubles dans l'acide chlorhydrique. — Les sels de ce protoxyde qui ont été formés avec des acides faibles (par exemple, l'acétate ou une dissolution de l'oxyde à laquelle on a ajouté un acétate alcalin), sont complétement précipités par l'*acide*

hydrosulfurique. Il en résulte un précipité de sulfure de zinc (*Zn*S), qui est blanc et insoluble dans la potasse. Lorsque la dissolution de protoxyde de zinc contient une quantité *suffisante* d'un acide minéral puissant, l'acide sulfhydrique n'y produit pas de précipité. — Le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipite complétement les sels de protoxyde de zinc. — Les *alcalis caustiques* ainsi que l'*ammoniaque*, précipitent le même protoxyde, à l'état d'hydrate (*Zn*O, HO), lequel se dissout facilement dans un excès du précipitant.—Les *carbonates alcalins fixes* précipitent du carbonate de zinc basique, insoluble dans un excès du précipitant, mais soluble dans les sels ammoniacaux, dont la présence empêche aussi la précipitation.—Le *carbonate d'ammoniaque en excès* redissout le carbonate de zinc qui s'est précipité au commencement.—Les *carbonates des terres alcalines* ne précipitent pas les sels à base de protoxyde de zinc.

Ces sels étant soumis, sur un charbon, avec du carbonate de soude, à l'action de la flamme intérieure du chalumeau, don-

nent un enduit blanc de protoxyde de zinc; et si on les humecte avec une dissolution de proto-nitrate de cobalt, et qu'on les chauffe fortement, ils donnent alors un résidu vert.

(G) *Peroxyde d'urane* (U_2O_3). — Les sels de cet oxyde donnent, avec l'eau ou l'acide chlorhydrique, des dissolutions jaunes. Ils sont réduits en sels de protoxyde d'urane (UO) par l'*acide sulfhydrique*; mais ils reviennent facilement à l'état de sels de peroxyde quand on les expose à l'air, ou bien en les traitant (même à froid) par l'acide nitrique. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* détermine, dans les dissolutions de sels de protoxyde et de deutoxyde d'urane, un précipité *brun-noir* de sulfure d'urane (US et U_2S_3). Ce sulfure, ainsi précipité d'une dissolution d'un sel de deutoxyde d'urane, ne se dépose que lentement, ce qui fait paraître le liquide noir pendant quelque temps. — Les *alcalis caustiques* ainsi que l'*ammoniaque* précipitent des uranates qui sont d'une couleur jaune-orange, et insolubles dans

un excès du précipitant.—Les *carbonates alcalins* donnent un précipité jaune pâle, soluble dans un excès du précipitant et surtout dans un excès de carbonate d'ammoniaque. Cette dissolution est précipitée de nouveau par l'ébullition.—Les *carbonates des terres àlcalines* précipitent les sels de peroxyde d'urane comme ceux à base de peroxyde de fer. — Le *sulfite d'ammoniaque* donne lieu à un précipité jaune de sulfite de peroxyde d'urane lorsqu'on porte la dissolution à l'ébullition.— Le ferro-cyanure de potassium produit un précipité dont la couleur est d'un rouge-brun très intense.—Les sels de protoxyde d'urane donnent des réactions tout à fait semblables à celles des sels du deutoxyde. Leurs dissolutions, ainsi que les combinaisons précipitées obtenues par la réaction des alcalis caustiques ou des carbonates, sont, pour la plupart, de couleur *verte*; elles sont d'un *vert-gris*, ou *brunes*, lorsqu'elles contiennent du deutoxyde d'urane.

Tous les oxydes de l'urane, de même que leurs combinaisons, quand on les

soumet à la flamme extérieure du chalumeau avec du borate de soude, ou avec du sel de phosphore, communiquent à ces sels une couleur jaune verdâtre (au borax une couleur d'un jaune pur); la couleur devient verte dans la flamme intérieure.

Cinq oxydes de ce groupe, savoir: les *protoxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, de fer et de zinc* forment, avec leurs sels et avec les sels ammoniacaux, des combinaisons doubles, qui ne peuvent pas être décomposées en précipitant leur oxyde au moyen des alcalis. Toutefois, les alcalis caustiques *fixes* précipitent le protoxyde de nickel de sa dissolution lorsque celle-ci contient du chlorhydrate d'ammoniaque. — Les *peroxydes de fer* et *d'urane* font exception, car ils sont complétement précipités par l'ammoniaque (lorsqu'ils sont en présence d'un sel ammoniacal). Cependant les acides organiques non volatils empêchent la précipitation même de ces deux oxydes. Le *protoxyde de zinc excepté*, tous

les oxydes dont nous venons de parler sont insolubles dans les alcalis caustiques *fixes ;* tous forment, avec l'acide phosphorique, des combinaisons insolubles dans l'eau et solubles dans les *acides minéraux.*

IVe GROUPE.

MÉTAUX DONT LES SULFURES SONT INSOLUBLES DANS LES DISSOLUTIONS ÉTENDUES DES ACIDES MINÉRAUX PUISSANTS, D'OU IL SUIT QUE LEURS OXYDES SONT COMPLÈTEMENT PRÉCIPITÉS PAR L'ACIDE SULFHYDRIQUE (SH) DE LEURS DISSOLUTIONS ACIDES.

Ce groupe se divise, selon la nature des oxydes et des sulfures, en deux subdivisions, savoir :

(A) En métaux dont les oxydes et les sulfures ont le caractère de *bases* : *plomb, argent, mercure, bismuth, cuivre, cadmium, palladium, rhodium, osmium.*

Les sulfures de ces métaux ne se dissolvent pas dans les sulfo-bases solubles (tels sont le sulfure de potassium, l'hydrosulfate d'ammoniaque).

(B) En métaux dont les oxydes et les sulfures ont le caractère d'acides : *arsenic*, *étain*, *or*, *platine*, *iridium*, *sélénium*, *tellure*, *tungstène*, *molybdène*, *vanadium*.

Les sulfures de ces métaux se dissolvent dans les sulfo-bases solubles ; ils forment avec ces derniers des sulfo-sels (1), correspondant à leurs oxy-sels (2).

Lorsque l'on verse un acide libre dans la dissolution d'un de ces sulfo-sels, ou, ce qui revient au même, dans celle qui contient un sulfure métallique appartenant à cette division et dissous au moyen

---

(1) P. ex :

Sulfure d'antimoine—Sulfure de potassium,	Antimoniate de potasse,
$Sb\,S_3 + 3\,K\,S$.	$Sb\,O_5 + 3\,K\,O$.
Sulfure d'étain—Sulfure de potassium,	Stannate de potasse,
$Sn\,S_2 + K\,S$.	$Sn\,O_2 + K\,O$.
Sulfure de tungstène—Sulfure de potassium,	Tungstate de potasse,
$Wo\,S_3 + K\,S$.	$Wo\,O_3 + K\,O$.

(2) *Oxy-sels*, nom adopté dans la nomenclature actuellement admise pour désigner les combinaisons des oxydes électro-positifs, ou oxy-bases, avec les composés électro-négatifs, ou tous les oxacides.

(*Note du traducteur.*)

du sulfhydrate d'ammoniaque, il y a dégagement d'acide hydro-sulfurique (provenant de la décomposition du sulfo-base), et le sulf-acide devenu insoluble se sépare avec la couleur qui lui est propre (1).

Lorsqu'on traite par le sulfhydrate d'ammoniaque, à une température modérée, un précipité contenant deux ou plusieurs sulfures appartenant à chacune des deux subdivisions (par exemple le sulfure d'argent et le sulfure d'arsenic), le sulfide acide, c'est-à-dire le sulfure d'arsenic, se dissout, tandis que le sulfide basique, c'est-à-dire le sulfure d'argent, reste sans se dissoudre, et c'est ainsi qu'en filtrant, et en lavant le précipité sur le filtre, on peut séparer complétement les deux sulfures l'un de l'autre. On précipite ensuite le sulfure d'arsenic de sa dissolution dans le sulfhydrate d'ammoniaque, au moyen de l'acide chlorhydrique, et on l'examine en suivant la marche qui a été tracée pour la division à laquelle ce sulfure appartient.

(1) $Sb\,S_3, 3\,KS + 3\,Cl\,H = Sb\,S_3 + 3\,KCl + 3\,SH$.

(1) *Réactions chimiques des oxydes métalliques de la première subdivision de ce groupe.*

(A) *Protoxyde de plomb.* (*Pb* O.) — Cet oxyde, connu dans les arts sous le nom de *massicot*, forme des sels qui sont incolores toutes les fois que les acides qui entrent dans leur composition ne sont pas eux-mêmes colorés. L'acide hydrosulfurique et le sulfhydrate d'ammoniaque précipitent ces sels de leurs dissolutions, en donnant lieu à du sulfure noir de plomb (*Pb*S). Les combinaisons insolubles de protoxyde de plomb se transforment elles-mêmes en sulfure de plomb quand on les fait digérer avec le sulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure de plomb est brun ou rouge s'il est en présence d'une très grande quantité d'acide chlorhydrique libre. — L'acide chlorhydrique, ou les dissolutions de chlorures métalliques solubles produisent, dans les dissolutions des sels de plomb qui ne sont pas trop étendues, un précipité blanc de chlorure de plomb (*Pb*C*l*), lequel est soluble dans beaucoup d'eau et dans la potasse. —

L'acide sulfurique, ou les dissolutions de *sulfates*, donnent un précipité blanc de sulfate de plomb (PbO, SO). — Les *chromates* précipitent du chromate de plomb d'un beau *jaune*. — Les *arséniates*, les *phosphates* et les *oxalates* déterminent des précipités blancs d'arséniate, de phosphate et d'oxalate de plomb. Tous ces précipités sont, ou insolubles dans l'acide nitrique étendu (tels que le sulfate et le chromate de plomb), ou (les autres) difficilement solubles ; mais ils se dissolvent tous dans les alcalis caustiques fixes. — L'*ammoniaque* donne lieu à un précipité blanc d'hydrate de protoxyde de plomb, insoluble dans un excès du réactif; toutefois l'acétate de plomb fait ici exception. — Les *alcalis caustiques fixes* déterminent la même précipitation ; mais le protoxyde de plomb ainsi précipité se dissout dans un grand excès d'alcali. — Les *carbonates alcalins* donnent lieu à un précipité blanc de carbonate de plomb qui est insoluble dans un excès du réactif, mais soluble dans la potasse caustique.

Tous les sels de plomb chauffés au chalumeau, sur du charbon, donnent, au moyen d'une substance réductive (comme la soude ou le cyanure de potassium), un grain de plomb métallique qui s'aplatit sous le marteau, et le charbon se trouve recouvert d'un enduit jaune d'oxyde de plomb.

(B) *Oxyde d'argent* (AgO). — Les sels d'argent sont presque tous incolores. Lorsqu'on les fait rougir au feu, ils donnent presque tous, pour résidu, de l'argent métallique. Ils sont précipités à l'état métallique par beaucoup de métaux, et surtout par le *zinc*, le *fer*, le *cuivre*, etc. Ils le sont encore par le *protosulfate de fer*, par le *protochlorure d'étain*, *l'acide sulfureux* et plusieurs *combinaisons organiques*. — *L'acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent un précipité brun-noir de sulfure d'argent (AgS). — *L'acide chlorhydrique* et les *chlorures métalliques solubles* déterminent un précipité blanc et caséiforme de chlorure d'argent ($AgCl$), lequel est soluble dans

l'ammoniaque et insoluble dans l'acide nitrique. — *Les alcalis fixes* donnent un précipité brun d'oxyde d'argent. L'*ammoniaque* ne fait que troubler légèrement les dissolutions neutres d'argent; les solutions acides ne sont point précipitées. — *Les carbonates alcalins* donnent lieu à un précipité blanc de carbonate d'argent, qui est soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque.

(c) *Protoxyde de mercure* (Hg_2O).—Les sels basiques de protoxyde de mercure sont jaunes; les sels neutres sont blancs. Plusieurs de ces derniers se décomposent dans beaucoup d'eau en précipitant un sel basique.—Le mercure de ces sels est précipité à l'état métallique par les mêmes corps qui réduisent l'argent. (*Voyez ce dernier.*) — L'*acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipitent instantanément du proto-sulfure noir de mercure (Hg_2S), insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, mais soluble dans la potasse avec séparation de mercure. — L'*acide chlorhydrique*, ou les

dissolutions des *chlorures métalliques*, donnent lieu à un précipité de protochlorure de mercure (Hg_2Cl) qui noircit par les alcalis caustiques et par l'ammoniaque, en se transformant en protoxyde de mercure. — Les *alcalis caustiques* versés dans les dissolutions de protoxyde, donnent lieu immédiatement à un précipité noir de protoxyde de mercure (Hg_2O) ; mais les *carbonates alcalins* y déterminent un précipité blanc de carbonate de protoxyde de mercure.

Les trois oxydes dont nous venons de parler, c'est-à-dire le protoxyde de plomb, l'oxyde d'argent et le protoxyde de mercure, sont les seuls de ce groupe qui puissent être précipités de leurs dissolutions, soit partiellement (comme le plomb), soit complétement, par l'acide chlorhydrique. — On reconnaît le chlorure de plomb à sa solubilité dans l'eau ; le chlorure d'argent à sa solubilité dans l'ammoniaque (et en ce qu'il est précipitable de cette dissolution par l'acide nitrique) ; on reconnaît enfin le chlorure de mer-

cure par la propriété qu'a l'ammoniaque de le noircir.

(D) *Peroxyde de mercure* (HgO).— Sous le rapport de la couleur et de la manière de se comporter avec l'eau, les sels du peroxyde de mercure se rapprochent beaucoup des sels du protoxyde. Ils sont, en outre, précipités à l'état métallique par les mêmes réactifs, en se transformant d'abord, pour la plupart, en sels de protoxyde de mercure.— L'*acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent lieu à un précipité noir de deuto-sulfure de mercure (HgS), soluble dans la potasse sous la condition, toutefois, qu'on ajoutera beaucoup de sulfhydrate d'ammoniaque. Si l'on ajoute en petite quantité de l'acide sulfhydrique (ou du sulfhydrate d'ammoniaque), le précipité est toujours blanc, car alors il forme une combinaison de sulfure de mercure et de sel de peroxyde de mercure que le réactif n'a pas encore décomposé (par ex : 2 HgS + HgCl). Si l'on ajoute, au contraire, une plus grande quantité d'acide

sulfhydrique, il y a décomposition complète de cette combinaison, et il en résulte du sulfure noir de mercure. Le sulfure de mercure est le seul sulfure métallique qui soit insoluble dans l'acide nitrique de ce groupe concentré, même quand on les fait bouillir ensemble. L'acide chloronitreux (eau régale) le dissout facilement. — L'ammoniaque caustique et le carbonate d'ammoniaque produisent, dans les dissolutions des sels de deutoxyde de mercure, un précipité blanc. Ce précipité est une combinaison d'amide (1) de mercure avec du sel de deutoxyde de mercure qui n'a pas été décomposé (2). — Les *alcalis caustiques fixes* donnent lieu à un précipité *jaune* de deutoxyde de mercure, mais lorsque la liqueur contient des sels ammoniacaux, on obtient le même précipité blanc, qu'avec l'ammoniaque seule. — Les carbonates alcalins fixes se comportent d'une manière analogue.

---

(1) P.ex : $2\,Hg\mathit{Cl} + NH_3 = (Hg,NH_2 + Hg\mathit{Cl}) + HCl$.

(2) *Amide*, dont la formule est NH_2, et dont le symbole A*d*, est le radical de l'ammoniaque, qu'on n'a pas encore pu isoler. (*Note du traducteur.*)

En présence d'un carbonate alcalin, à une température élevée, toutes les combinaisons du mercure sont décomposées; le métal se sépare, et si l'on fait l'essai dans un tube, le mercure se condense sur les parties froides, en petits globules facilement reconnaissables au moyen d'une loupe. L'essai réussit plus facilement si l'on humecte légèrement le carbonate alcalin. — Lorsque les combinaisons solubles du mercure sont neutres, ou faiblement acides, on emploie aussi la voie de réduction par un autre métal pour en constater la présence. On choisit pour cela une feuille de cuivre décapée et polie, sur laquelle le mercure se dépose en peu de temps, sous la forme d'une pellicule grise qui acquiert l'éclat métallique par le frottement. Cette pellicule d'un reflet argentin doit disparaître lorsqu'on l'expose à la chaleur.

(E) *Oxyde de bismuth* (BiO_3). — Les combinaisons de cet oxyde sont, pour la plupart, incolores; elles se dissolvent toutes dans les acides minéraux étendus d'eau.

Lorsque ces dissolutions ne sont pas trop acides, elles sont décomposées par beaucoup d'eau, et il se précipite une combinaison basique difficilement soluble, ou tout à fait insoluble. Le chlorure de bismuth possède particulièrement cette propriété. C'est pourquoi, dans les analyses qualitatives, on fait évaporer la dissolution nitrique de l'oxyde en question, et l'on y ajoute de l'acide chlorhydrique, pour transformer le nitrate en chlorure. Si l'on verse alors dans beaucoup d'eau la solution, un peu avant de l'avoir fait évaporer jusqu'à siccité, il se forme, s'il y a de l'oxyde de bismuth, un précipité blanc de chlorure de bismuth basique (1). L'acide libre, dans ce cas, retient encore une petite quantité d'oxyde en dissolution. —L'*acide sulfhydrique*, et le *sulfhydrate d'ammoniaque* forment un précipité brun-noir de sulfure de bismuth (BiS_3), même quand les dissolutions sont très acides. —Les *alcalis caustiques fixes*, de même que l'*ammoniaque*, produisent un précipité

(1) $3\,BiCl_3 + 6\,HO = BiCl_3, 2\,BiO_3 + 6\,ClH$.

blanc d'hydrate d'oxyde de bismuth, (*Bi*O, HO) insoluble dans un excès du réactif. Les *carbonates alcalins* donnent lieu à un précipité blanc de carbonate de bismuth, peu soluble dans un excès du réactif.—Une dissolution de *chromate de potasse* détermine un précipité jaune de chromate de bismuth (*Bi*O, *Cr*O), qui est soluble dans l'acide nitrique et insoluble dans la potasse.

Lorsqu'on expose, sur un support de charbon, à la flamme intérieure du chalumeau, les sels de bismuth mêlés avec des réactifs désoxydants, ces sels se convertissent en grains métalliques *cassants*, et on observe, en même temps, que le charbon se recouvre d'une couche jaune.

(F) *Deutoxyde de cuivre* (*Cu* O). — Les sels anhydres de deutoxyde de cuivre sont blancs; les sels hydratés, ou leurs dissolutions, sont de couleur bleue. Le chlorure de cuivre se dissout avec une couleur verte d'émeraude. Le cuivre est précipité de ses dissolutions, à l'état métallique, par plusieurs métaux, principalement par

le fer. Le fer poli se recouvre d'une couche rouge de cuivre, même lorsque la quantité de cuivre est très minime, pourvu que la dissolution soit neutre, ou seulement faiblement acide.—L'*acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* forment un précipité noir de sulfure de cuivre (C*u* S), qui n'est que très peu soluble dans un excès du dernier réactif. — Les *alcalis caustiques fixes* donnent, à froid, un précipité bleu d'hydrate deutoxyde de cuivre (C*u*O,HO); cet hydrate perd son eau quand on le fait bouillir avec un excès d'alcali, et il noircit.—L'*ammoniaque* détermine d'abord un précipité vert d'un sel basique, ou d'un hydrate bleu qui se dissout dans un excès d'ammoniaque avec une belle couleur bleue d'azur. Cette couleur bleue, toutefois, devient difficile à distinguer si la liqueur ne contient qu'une très faible quantité de cuivre, ou si on regarde à travers une dissolution très étendue. — Le *carbonate d'ammoniaque* produit une réaction tout à fait semblable.—Les *carbonates alcalins fixes* donnent lieu à un précipité de carbonate basique de cuivre,

d'une couleur verte-bleue qui, par l'ébullition, et lorsque l'alcali s'y trouve en excès, se transforme également en oxyde de cuivre noir. — Le *cyanure de potassium* produit un précipité vert-jaune de cyanure de cuivre (Cu Cy), soluble dans un excès du réactif.—Le *ferro-cyanure de potassium* produit, même dans les dissolutions de cuivre très étendues, un précipité rouge-pourpre foncé de ferro-cyanure de cuivre (Cfy + 2Cu).—Les dissolutions des sulfites alcalins portées à la chaleur d'ébullition, les sels de protoxyde de fer et plusieurs substances organiques (le sucre, etc.), peuvent facilement amener la réduction des sels de deutoxyde de cuivre à l'état de protoxyde, surtout en présence d'un alcali libre.

Dans la flamme extérieure du chalumeau, les sels de deutoxyde de cuivre communiquent aux verres du borax et du sel de phosphore, une belle couleur verte, qui, dans la flamme intérieure, prend une couleur d'un brun-rouge sale (surtout quand on y ajoute un peu d'étain).—Traités sur le charbon avec des réactifs désoxy-

dants, ces mêmes sels donnent des paillettes métalliques de couleur rouge de cuivre. Cette réaction est tellement sensible qu'on peut ainsi découvrir avec sûreté les plus petites traces de cuivre.

(G) *Oxyde de cadmium* (C*d*O).—Les combinaisons de l'oxyde de cadmium sont incolores, solubles, pour la plupart, dans l'eau, ou du moins dans les acides minéraux. L'*acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* déterminent, même dans les dissolutions très acides de sels de cadmium, un précipité jaune-orange de sulfure de cadmium (C*d*S), lequel est insoluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque ainsi que dans l'ammoniaque et les alcalis fixes.—L'*ammoniaque* donne lieu à un précipité blanc d'*hydrate d'oxyde de cadmium* qui se redissout facilement dans un excès du réactif. Si l'on verse de l'acide sulfhydrique dans cette dissolution, il s'y produit un précipité jaune de sulfure de cadmium. — Les *alcalis caustiques fixes* donnent lieu au même précipité, mais qui ne se redissout pas dans un excès du réactif.

— Les *carbonates alcalins*, ainsi que le *carbonate d'ammoniaque*, produisent un précipité blanc de carbonate de cadmium, insoluble dans un excès du précipitant.

Lorsqu'on chauffe avec des substances désoxydantes les sels de cadmium dans la flamme intérieure du chalumeau, ils recouvrent le charbon d'un enduit jaune ou brun-rouge, qui est de l'oxyde de cadmium.

(H) *Oxyde de palladium* (P*d*O).—Le palladium se dissout dans l'acide nitrique et dans l'eau régale, avec une couleur rouge-brune, et la dissolution contient de l'oxyde de palladium. Les sels secs de ce métal, étant calcinés, laissent un résidu de métal pur. Ils sont réduits à l'état métallique par l'*acide sulfureux, par tous les métaux qui précipitent l'argent à l'état métallique, ensuite par le proto-sulfate de fer, et par les formiates employés à chaud.*—L'*acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent lieu à un précipité brun foncé de sulfure de palladium (P*d*S), insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. — L'*acide iodhydrique* et l'*iodure de potassium* don-

nent lieu à un précipité noir d'iodure de palladium (*Pd*I). Le précipité ne se forme qu'après quelque temps lorsqu'on opère sur des dissolutions très étendues. — Le *cyanure de potassium*, ou le *cyanure de mercure* (HgC*y*) produisent un précipité gélatineux, blanc-jaunâtre, de cyanure de palladium, qui est soluble dans un excès d'acide chlorhydrique. — Le nitrate de palladium traité par l'ammoniaque ne donne lieu à aucun précipité, mais la dissolution est décolorée par le réactif, tandis que l'ammoniaque produit, dans la dissolution de chlorure de palladium, un précipité de couleur rouge de chair, qui est du chlorure de palladium ammoniacal ($PdCl, 2NH_3$ chlorurepalladoso-ammonique Berz.), lequel est soluble dans un excès d'ammoniaque. — Les *alcalis caustiques fixes* déterminent un précipité jaune-brun de sel basique, soluble dans un excès de l'alcali. — Les *carbonates alcalins* réagissent d'une manière analogue.

(1) *Deutoxyde de rhodium* (R_2O_3). — Le rhodium métallique, de même que son oxyde

anhydre, ne se dissout dans aucun acide. Il ne se dissout dans l'eau régale que lorsqu'il forme un alliage avec le platine, le cuivre, le plomb ou le bismuth. Mais le métal et son oxyde deviennent solubles si on les fait fondre avec le bi-sulfate de potasse, ou bien si on les mêle avec du chlorure de sodium, et qu'on chauffe le mélange dans du chlore gazeux jusqu'à ce qu'il commence à rougir.—Les dissolutions du deutoxyde de rhodium ont ordinairement une belle couleur rose. Celle qu'on obtient après l'avoir fondu avec le bi-sulfate de potasse est jaune, et ne devient rouge qu'en la faisant évaporer avec de l'acide chlorhydrique.—L'*acide sulfhydrique* produit, dans les dissolutions des sels de rhodium, un précipité brun de sulfure de rhodium ($R_2 S_3$). Le précipité n'apparaît qu'après quelque temps, sans que cependant la liqueur qui surnage soit décolorée.—Le *sulfhydrate d'ammoniaque* réagit d'une manière semblable; le sulfure de rhodium ne s'y dissout pas.—L'*ammoniaque caustique* et son *carbonate* déterminent, après quelque temps, un pré-

cipité jaunâtre de rhodate d'ammoniaque, qui est soluble dans l'acide chlorhydrique. —Les *alcalis caustiques fixes, ou les carbonates alcalins*, ne donnent un précipité jaune-brun qu'après une ébullition prolongée.

D'une part, la couleur rose des solutions de l'oxyde de rhodium (laquelle reste visible, même après avoir traité ces solutions par l'acide sulfhydrique), et, de l'autre, l'insolubilité du métal dans tous les acides, rendent impossible toute confusion de ce métal avec les autres métaux.

(K) *Oxydes de l'osmium.* — L'osmium métallique, surtout quand il est très divisé, se transforme, par la calcination à l'air ou dans l'oxygène, en acide osmique (OsO_4). Cet acide est volatil, et donne des vapeurs d'une odeur extrêmement forte et désagréable, qui se rapproche de celles du chlore et de l'iode. Les oxydes d'osmium d'un moindre degré d'oxydation se transforment également, par la calcination à l'air, en acide volatil. L'osmium est soluble dans l'acide nitrique et dans

l'eau régale. Pendant la dissolution il se volatilise aussi de l'acide osmique, facile à reconnaître à son odeur.—Dans les dissolutions des sels de l'oxyde d'osmium, ou dans celles de l'acide osmique, obtenues au moyen de l'eau, des acides, ou des alcalis, l'acide sulfhydrique donne lieu à un précipité brun-noir lorsque la dissolution est rendue acide. Ce précipité, formé de sulfure d'osmium, est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. L'acide osmique en dissolution est réduit à l'état métallique par la plupart *des métaux*, et aussi par le *mercure, par le proto-sulfate de fer, les sulfites* (ces derniers colorant la liqueur en bleu) et par plusieurs combinaisons organiques (telles que l'acool, l'éther, les graisses, l'acide formique, etc.) —Lorsqu'on chauffe, à la flamme de l'esprit-de-vin, de l'osmium métallique, ou un minerai de platine qui contient de l'osmium, en les tenant posés sur le bord d'une feuille de platine, l'acide qui se produit ainsi se trouve réduit à un état métallique très divisé, ce qui rend la flamme très brillante.

L'*osmium*, le *rhodium* (ainsi que le palladium) sont du nombre des métaux très rares. Ils se rencontrent presque uniquement dans les minerais de platine, associés à celui-ci et à l'iridium. Ce n'est donc qu'en opérant sur les minerais de platine, qu'il faut s'attendre à leur présence. Lorsqu'on traite les sels purs de l'osmium, du rhodium et du palladium, ces métaux se reconnaissent aisément aux propriétés déjà indiquées de leurs dissolutions.

---

(2). *Réactions chimiques des oxydes métalliques de la deuxième subdivision de ce groupe.*

Les métaux, seuls ou combinés, qui appartiennent à cette subdivision, peuvent, quant à leur manière de se comporter avec les acides, et sous le rapport de la couleur de leurs sulfures, etc., être partagés en quatre groupes de la manière suivante :

1° *Groupe de l'antimoine.* — *Antimoine, étain, arsenic.* — Ces métaux se dissolvent tous dans l'eau régale. L'antimoine et l'étain sont transformés par l'acide ni-

trique concentré, en oxydes blancs, insolubles dans un excès de cet acide. L'arsenic se dissout dans l'acide nitrique à l'état d'acide arsénique. Les dissolutions de leurs *sulfures dans le sulfhydrate d'ammoniaque*, donnent lieu, lorsqu'on y ajoute un acide libre, à un précipité *rouge-orangé* (pour l'antimoine), *jaune* (pour l'étain et l'arsenic).

2° *Groupe du platine.—Platine, iridium, or.* — Ces métaux ne se dissolvent que dans l'eau régale; ils ne sont point attaqués par l'acide nitrique. Les dissolutions de leurs sulfures dans le sulfhydrate d'*ammoniaque*, traitées par les acides libres, donnent lieu à un précipité *noir* ou *brun-noir* (les dissolutions même acides sont précipitées par l'acide sulfhydrique). — Lorsque l'on calcine, *en l'absence de tout autre corps*, les combinaisons de ce groupe, elles laissent toutes, pour résidu, du métal pur sous forme spongieuse, ou ayant l'éclat métallique.

3° *Groupe du sélénium. — Sélénium, tellure.*—Ces métaux sont volatils, et répan-

dent, en se volatilisant à l'air, une odeur particulière (propriété qui, dans certains cas, appartient aussi à l'arsenic). — Ils se dissolvent facilement dans l'acide nitrique, et ces dissolutions ne contiennent que des oxydes des degrés inférieurs (l'acide sélénieux et l'acide tellureux). L'acide sulfureux, employé à chaud, précipite, de ces mêmes dissolutions, du *sélénium rouge*, ou du *tellure noir*. L'acide sulfhydrique y donne lieu à un précipité de *sulfure de sélénium* ($Se\,S_2$), qui est d'un *rouge-jaune*, ou à un précipité de *sulfure de tellure* ($Te\,S_2$), qui est *noir*.

4° *Groupe du tungstène. — Tungstène, vanadium, molybdène.*—Les sur-oxydes de ces métaux sont facilement réduits en sous-oxydes par les corps désoxydants (les acides tungsténique et molybdique par le zinc, et l'acide vanadique par l'acide sulfhydrique). Ces sous-oxydes restent alors ordinairement dissous avec une couleur *bleue*.

(A) *Oxydes de l'antimoine. — Protoxyde d'antimoine* ($Sb\,O_3$); *oxyde antimonique*

($Sb\,O_5$). — L'antimoine métallique n'est volatil qu'à une forte chaleur rouge et dans un courant de gaz. Il fond facilement au chalumeau et y produit un globule d'une surface brillante, lequel, après une insufflation prolongée, se volatilise complétement, en dégageant du protoxyde d'antimoine sous forme de *fumée blanche et inodore*. Le globule métallique est *cassant et friable*. — Lorsqu'on traite l'antimoine par l'acide nitrique, il se produit, selon que l'acide est plus ou moins concentré, du protoxyde d'antimoine, de l'acide antimonique, ou un mélange des deux, lesquels sont insolubles dans un excès d'acide nitrique, mais *solubles dans l'acide tartrique*. Si l'on fait fondre avec du nitre, de l'antimoine, ou une de ses combinaisons, il y a formation d'acide antimonique ; et si l'antimoine renfermait du soufre, il y a, en même temps, production d'acide sulfurique.— L'antimoine est facilement dissous par l'eau régale, et il se forme, dans la dissolution, du perchlorure d'antimoine ($Sb\,Cl_5$). Le sulfure d'antimoine se dissout dans l'acide chlorhydri-

que concentré et chaud, en donnant lieu à du proto-chlorure d'antimoine ($Sb\,Cl_3$), et à un dégagement de gaz sulfhydrique.

Les combinaisons du protoxyde d'antimoine avec les acides, sont décomposées par l'eau employée en grande quantité, et il se forme un précipité d'un sel basique blanc (1).—L'acide qui est ainsi mis en liberté, retient toujours une partie de l'oxyde en dissolution.—La combinaison basique est *facilement* dissoute, ou du moins sa précipitation arrêtée par l'*acide tartrique* (propriété qui distingue les sels d'antimoine des sels de bismuth). — L'*acide sulfhydrique*, précipite complétement le protoxyde d'antimoine, de ses dissolutions acides, et donne lieu à du proto-sulfure d'antimoine ($Sb\,S_3$) ; celui-ci est très soluble dans les alcalis caustiques fixes et dans le sulfhydrate d'ammoniaque, peu soluble dans l'ammoniaque, et insoluble dans le bi-carbonate d'ammoniaque. — L'*ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque* (ce dernier avec dégage-

(1) P. ex.: $6\,Sb\,Cl_3 + 15\,HO = 15\,HCl + Sb\,Cl_3,\ 5\,Sb\,O_3$.

ment d'acide carbonique), précipitent tout l'oxyde, lequel devient insoluble dans un excès du précipitant. — Les *alcalis caustiques fixes* précipitent également le protoxyde d'antimoine, mais celui-ci est très soluble dans un excès d'alcali. La présence de l'acide tartrique modifie un peu cette réaction. Une dissolution de tartrate de potasse et d'antimoine (tartre émétique), traitée par les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique, détermine un précipité blanc, qui n'est soluble que dans un excès d'acide chlorhydrique, et que les deux autres acides ne dissolvent pas. Dans une dissolution de tartrate d'antimoine et de potasse, *en présence d'un acide libre*, l'acide sulfhydrique détermine un précipité dans lequel tout l'antimoine est transformé en sulfure. — Une baguette métallique de zinc, de fer ou d'étain, plongée dans les dissolutions des sels de protoxyde d'antimoine, donne naissance à un précipité d'antimoine à l'état métallique et sous forme de poudre noire ; s'il y a présence d'acide nitrique, le précipité renferme aussi du protoxyde d'antimoine.

Lorsque cette opération donne lieu à un dégagement d'hydrogène, celui-çi se combine, à l'état naissant, avec le métal, et forme de l'*hydrogène antimoinié* (SbH_3), qui est un gaz sans odeur. Si on y met le feu dans une suffisante quantité d'air, il brûle, et il y a formation d'eau et de protoxyde, d'antimoine ; si on place dans la flamme un morceau de porcelaine froid, celui-ci s'y couvre d'un enduit d'antimoine métallique, qui s'offre sous forme de *tache noire, mais dépourvue de l'éclat métallique*. On produit le même effet en faisant passer le gaz à travers un tube de verre, et en chauffant celui-ci au moyen d'une lampe à alcool ; dans ce cas, on obtient un miroir métallique luisant, qui se transforme en sulfure d'antimoine lorsqu'on le traite à une douce chaleur par un courant de gaz sulfhydrique sec. Le sulfure d'antimoine, lui même, est facilement décomposé par le gaz acide chlorhydrique, en proto-chlorure d'antimoine volatil et en acide sulfhydrique.

L'*acide antimonique* forme, avec presque toutes les bases, des sels insolubles ou

difficilement solubles. Lorsqu'il est récemment précipité, c'est dans une dissolution de potasse qu'il est le plus facilement soluble. Quand on fond de l'acide antimonique avec un excès d'alcali (ou, ce qui revient au même, quand on fond de l'antimoine métallique, ou du sulfure d'antimoine, avec du nitre et un carbonate alcalin), on obtient une masse de laquelle l'eau dissout un peu d'antimoniate alcalin basique, tandis qu'il reste pour résidu du bi-antimoniate alcalin. — Les acides, et notamment l'acide nitrique, donnent lieu, dans une dissolution alcaline d'antimoniate, à un précipité qui contient tout l'acide antimonique. — Les dissolutions de l'acide antimonique se comportent avec l'acide sulfhydrique de la même manière que les dissolutions de protoxyde d'antimoine; c'est-à-dire que les dissolutions alcalines ne sont pas précipitées, tandis que les dissolutions acides produisent un précipité jaune-orange de persulfure d'antimoine ($Sb\,S_5$).

Toutes les combinaisons de l'antimoine mélangées avec du cyanure de potassium,

ou avec de la soude, donnent, dans la flamme de réduction du chalumeau, des globules *cassants* d'antimoine métallique; une partie du métal se volatilise ordinairement à l'état d'oxyde, lequel forme un enduit blanc sur le charbon.

(B) *Oxydes de l'étain.* — *Protoxyde d'étain* (SnO), et *peroxyde d'étain*, (SnO_2) — L'étain métallique se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant avec dégagement d'hydrogène. La liqueur contient du proto-chlorure ($SnCl$) qui correspond au protoxyde d'étain. Si on le dissout dans l'acide nitro-hydrochlorique, le produit est un perchlorure ($SnCl_2$), qui correspond au peroxyde d'étain. L'acide nitrique transforme complétement l'étain en peroxyde, sans que ce dernier se dissolve dans l'acide.

Les sels de protoxyde d'étain exposés à l'air, en absorbent l'oxygène et se transforment en sels de peroxyde. — L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent lieu à un précipité brun foncé, qui est du proto-sulfure d'étain

($Sn\,S$). Ce précipité ne devient soluble dans un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque que lorsqu'il a pu se transformer en persulfure d'étain ($Sn\,S_2$), en empruntant du soufre au réactif, lequel est ordinairement à l'état de polysulfure, c'est-à-dire un composé d'un degré de sulfuration plus élevé. C'est pourquoi les acides ne déterminent plus, dans cette dissolution, un précipité brun foncé, mais bien un précipité jaune de persulfure d'étain. —L'*ammoniaque et les carbonates alcalins* déterminent, dans les sels de protoxyde d'étain, un précipité blanc qui est de l'hydrate de protoxyde d'étain, insoluble dans un excès du réactif. — Les *alcalis caustiques fixes*, au contraire, redissolvent l'hydrate qui s'est précipité d'abord, et cette dissolution, exposée à la chaleur, dépose la moitié du métal à l'état de poudre noire, tandis que le peroxyde d'étain reste en dissolution ($2Sn\,O + 2KO = Sn + Sn\,O_2,\ 2KO$). Les sels solubles de protoxyde d'étain (on prend toujours le proto-chlorure), exercent sur les corps oxygénés une action désoxydante

très puissante, et se transforment, pour la plupart, en sels de peroxyde. C'est ainsi, par exemple, que les sels de peroxyde de fer et de cuivre sont transformés en sels de protoxyde, et que les sels de mercure, d'argent et d'or sont réduits en mercure, en argent et en or métalliques. L'acide sulfureux versé dans une dissolution de sel de protoxyde d'étain, donne naissance à des sels à base de peroxyde d'étain et à du persulfure d'étain (1). Ce dernier se précipite avec une couleur jaune lorsque la liqueur contient de l'acide hydrochlorique en liberté.

Le *peroxyde d'étain* existe sous deux états, dans l'un desquels il est insoluble, tandis qu'il est soluble dans l'autre; quant à ses propriétés, elles sont reconnaissables même dans ses combinaisons avec les acides.

Le peroxyde *insoluble* se forme à l'*état d'hydrate* ($Sn\,O_2\,HO$), lorsque l'on opère l'oxydation du métal au moyen de l'acide nitrique. Dans cet état, il est insoluble dans

---

(1) $6\,SnO + 2\,SO_2 = 5\,SnO_2 + Sn\,S_2$.

les acides, mais il entre en combinaison avec eux. C'est ainsi que l'acide chlorhydrique se combine avec lui, et le chlorure d'étain obtenu de cette manière se dissout dans l'eau après qu'on a décanté l'excès d'acide. Si l'on ajoute une nouvelle quantité d'acide, il se forme alors un précipité. C'est cet oxyde qui, après la calcination, ne peut plus entrer en combinaison avec les acides.

Le peroxyde *soluble* se forme toutes les fois que l'on fait fondre le peroxyde insoluble avec un excès de carbonate alcalin ou d'alcali caustique; alors il devient facilement soluble dans les acides. Dans ces dissolutions, les alcalis déterminent un précipité d'hydrate de peroxyde d'étain qui est soluble.

L'*acide sulfhydrique* donne lieu, avec tous les sels de peroxyde d'étain, surtout lorsqu'on y applique la chaleur, à un précipité jaune de persulfure d'étain, qui est soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, dans l'ammoniaque, dans la potasse et le carbonate de potasse. L'*ammoniaque et la potasse* déterminent un précipité blanc

d'hydrate de peroxyde d'étain, qui se dissout aisément dans un excès du réactif lorsque la liqueur est étendue. Cet hydrate est, au contraire, insoluble, ou ne se dissout que difficilement lorsque le sel d'étain contient du peroxyde insoluble. —Le *carbonate de potasse* produit le même précipité, également soluble dans un excès du réactif; mais si l'on abandonne la dissolution alcaline à elle-même pendant quelque temps, le peroxyde d'étain s'y dépose complétement.

Toutes les combinaisons de l'étain, chauffées, sur le charbon, à la flamme intérieure du chalumeau, produisent, avec la soude et le cyanure de potassium, des grains métalliques ductiles, sans qu'il reste sur le charbon aucun enduit d'oxyde.

(c) *Acide arsénieux* ($As\ O_3$), *et acide arsénique* ($As\ O_5$).

Lorsqu'on chauffe de l'arsenic métallique à l'air, il brûle au moment de se volatiliser, et se transforme en *acide arsénieux*. Les vapeurs qui se produisent ont l'odeur caractéristique de l'ail. Si

l'on fait cet essai dans un tube de verre, ouvert par les deux bouts, et tenu dans une position oblique, la partie supérieure du tube, qui est la plus froide, se recouvre d'une couche blanche en forme d'anneau. Quand on chauffe de l'arsenic, ou de l'acide arsénieux, avec de l'acide nitrique, ou avec de l'acide nitro-hydrochlorique, ou bien, si on les fond avec du nitre, il y a toujours *formation d'acide arsénique.* Cela arrive également lorsqu'on traite le sulfure d'arsenic avec les mêmes oxydants ; mais, dans ce cas, il se forme aussi de l'acide sulfurique.

L'*acide arsénieux* offre une masse blanche et opaque à sa surface, semblable à de la porcelaine, et il présente ordinairement un couche intérieure demi-transparente et vitreuse. Quand on chauffe cet acide, il se volatilise en une fumée blanche qui est tout à fait inodore. L'odeur d'ail n'est sensible que lorsqu'on volatilise l'acide arsénieux sur du *charbon*, du *fer,* ou tout autre support exerçant une action réductive. L'acide arsénieux se dissout lentement dans l'eau; il est plus soluble dans

l'acide chlorhydrique et dans les alcalis caustiques fixes.

Lorsqu'on verse de l'*acide sulfhydrique* dans la dissolution *aqueuse* de l'acide arsénieux, celle-ci se colore seulement en jaune ; mais en présence d'un acide libre (de l'acide chlorhydrique), il y a précipitation instantanée de tout l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic ($As\ S_3$), qui est jaune et connu sous le nom d'*orpin* ou d'*orpiment*. La manière dont le sulfure d'arsenic se comporte avec les autres corps, est, sous beaucoup de rapports, d'une si haute importance qu'il est nécessaire d'entrer ici dans quelques détails à ce sujet.—Le sulfure d'arsenic est soluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque, dans les alcalis caustiques fixes et dans leurs carbonates, ainsi que dans les sulfures métalliques solubles ; il y est surtout soluble quand il vient d'être précipité ; l'acide nitrique bouillant le dissout aisément ; mais il n'en est pas de même de l'acide hydrochlorique.

La dissolution obtenue au moyen de la potasse contient de l'arsénite de potasse

et une combinaison du sulfure d'arsenic avec du sulfure de potassium (1). La même décomposition s'opère lorsque l'on fait fondre le sulfure d'arsenic avec des carbonates alcalins. Toutefois, lorsqu'on fait passer des vapeurs de sulfure d'arsenic sur de la chaux portée au rouge, outre la combinaison du sulfure d'arsenic avec le sulfure de calcium, et la formation d'arséniate de chaux, il *y a aussi une séparation d'arsenic à l'état métallique*. Si la chaux, ou le carbonate alcalin, se trouvent mêlés avec du charbon, celui-ci s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'alcali. Le métal alcalin qui est ainsi mis en liberté entre en combinaison avec une partie du soufre du sulfure d'arsenic, et l'arsenic mis à nu se sépare, tandis que le sulfure alcalin qui s'est formé se combine avec le reste du sulfure d'arsenic. La même réaction s'opère lorsqu'on fait passer du gaz hydrogène sur un mélange de sulfure d'arsenic et de carbonate alcalin chauffé jusqu'au rouge. Le cyanure de potassium exerce,

---

(1) $2\,AsS_3 + 5\,KO = AsO_3, 2\,KO + AsS_3, 3\,KS.$

dans les mêmes circonstances, une réduction semblable sur le sulfure d'arsenic, et *tout* l'arsenic est séparé à l'état métallique, tandis que le cyanure est transformé en sulfo-cyanure de potassium (1). Pour faire de la manière la plus convenable les deux derniers essais de réduction de l'arsenic, on s'y prend de la manière suivante : on fait le mélange de sulfure d'arsenic avec le carbonate de soude, ou avec le cyanure de potassium (les meilleures proportions sont : une partie de sulfure d'arsenic pour douze parties d'un mélange formé d'une partie de cyanure de potassium et de trois parties de carbonate de soude sec); et on le met dans un tube de verre très effilé et ouvert; on chauffe jusqu'au rouge, et on fait ensuite passer lentement de l'hydrogène, ou (si l'on opère la réduction au moyen du cyanure de potassium) du gaz acide carbonique. L'arsenic métallique se dépose sur la partie froide et effilée du tube, et y forme un anneau noir et luisant.

---

(1) $2\,As\,S_3 + 3\,K\,Cy = 3\,K\,Cy\,S_2 + As_2$.

La même réduction a lieu lorsqu'on chauffe avec précaution jusqu'au rouge, du sulfure d'arsenic, un arsénite, ou un arséniate, avec du cyanure de potassium (qu'on a mélangé auparavant, parties égales, avec du carbonate de soude sec). L'opération doit se faire dans un petit matras de verre, c'est-à-dire dans un tube de verre fermé, et renflé en ovale par l'un de ses bouts. Les oxydes de l'arsenic produisent, par cette réaction, du cyanate de potasse (1).

Lorsque, dans la dissolution du sulfure jaune d'arsenic avec un alcali caustique fixe, on ajoute un sel à base de peroxyde de cuivre, de plomb, ou d'argent, il y a formation d'un sulfure métallique noir, tandis que l'arsenic est transformé en *acide arsénieux* qui reste en combinaison avec la potasse. Si l'on prend un sel à base de deutoxyde de cuivre, l'acide arsénieux qui s'est formé, est transformé en acide arsénique par l'excès d'oxyde qui s'est précipité.—La combinaison qui résulte du de-

(1) $2\,\dot{A}s\,O_3 + 3\,KCy = 3\,(KO, CyO) + As_2$.

gré de sulfuration le plus élevé (du persulfure d'arsenic), lequel correspond à l'acide arsénique, donne lieu, dans cette expérience, à de l'acide arsénique (1). La liqueur obtenue du sulfure, par filtration, se comporte alors comme un arsénite ou un arséniate.

Les *arsénites neutres* donnent lieu aux réactions suivantes : avec le *nitrate d'argent*, il se produit un précipité d'arsénite d'argent dont la couleur est celle du *jaune d'œuf* ($2\,AgO,\ AsO_3$), et qui est soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. Avec le deuto-sulfate de cuivre, on obtient de l'*arsénite de cuivre*, qui est d'un *jaune verdâtre* ($2\,CuO,\ AsO_3$). Avec l'*eau de chaux*, ou avec les *sels de chaux* solubles, on a de l'arsénite de chaux ($2\,CaO,\ AsO_3$), qui est blanc. Tous les arsénites insolubles dans l'eau sont solubles dans les sels ammoniacaux; c'est pourquoi, en présence de ces sels, les

---

(1) $KS,\ AsS_3 + 4\,AgO = 4\,AgS + KO,\ AsO_3$;
Et $KS,\ AsS_5 + 6\,AgO = 6\,AgS + KO,\ AsO_5$.

précipitations dont nous venons de parler n'ont pas lieu.

Lorsqu'on chauffe de l'*arsénite de cuivre* avec une dissolution de potasse en excès, le sel se décompose en *arséniate de potasse* et en *protoxyde de cuivre* (1); c'est pourquoi l'on voit naître un précipité *rouge* de protoxyde de cuivre lorsque, en chauffant la dissolution alcaline de l'acide arsénieux, on y verse du deuto-sulfate de cuivre en quantité *convenable*. Cette réaction est tellement sensible, qu'elle est très visible lors même qu'il n'y a, en présence, que très peu d'acide arsénieux. On conçoit que l'*acide arsénique* ne manifeste pas une semblable réaction.

En mettant de l'hydrogène, à l'état de gaz naissant, en contact avec de l'arsenic métallique, il en résulte une combinaison d'hydrogène arséniqué ($As\,H_3$).—C'est ce qui arrive lorsqu'on met de l'acide arsénieux, ou un arsénite quelconque, en contact avec du *zinc*, de l'*eau* et de l'*acide sul-*

(1) $As\,O_3 + 4\,Cu\,O = As\,O_5 + 2\,Cu_2\,O$.

furique ou *chlorhydrique* (1). L'hydrogène arséniqué qui se dégage est vénéneux; il a une odeur excessivement repoussante ; il brûle, à l'air, avec une flamme bleue-blanchâtre, et forme de l'eau et de l'acide *arsénieux*. Si l'on intercepte l'accès de l'air, il se dépose de l'*arsenic métallique*. Ce dépôt du métal a également lieu lorsqu'on fait passer le gaz à travers un tube chauffé, sur quelque point, jusqu'au rouge, au moyen de la lampe à alcool. On se sert de cette propriété pour reconnaître les moindres traces d'arsenic dans les *combinaisons oxygénées*.—A cet effet, on met dans un flacon quelques morceaux de zinc et de l'acide sulfurique étendu pour dégager du gaz, on bouche hermétiquement avec un bouchon traversé par un tube courbé à angle droit et effilé par son bout extérieur ; on attend ensuite, pendant quelques minutes, que l'hydrogène qui se dégage ait chassé tout l'air atmosphérique du flacon ; on allume alors le gaz qui s'échappe par le bout

(1) $6\,Zn + 3\,HO + As\,O_3 + 6\,SO_3 = 6\,(Zn\,O, SO_3)\ As\,H_3$.

effilé du tube, et au moyen d'un morceau de porcelaine froid qu'on place dans la flamme, on s'assure s'il ne se forme point de tache arsénicale. Si l'on n'en aperçoit pas, on ajoute la solution que l'on veut examiner relativement à l'arsenic, on allume le gaz de nouveau, et l'on place bien avant dans la flamme le morceau de porcelaine froid (ou une petite capsule de porcelaine). Si la dissolution que l'on examine contient la plus petite trace d'une combinaison oxygénée d'arsenic, on obtient, dans ce cas, sur la porcelaine, des taches d'arsenic qui se reconnaissent à leur couleur brune ou d'un gris d'acier, à leur éclat métallique et à leur solubilité dans l'acide nitrique bouillant. — Si l'on fait passer l'hydrogène arséniqué qui se dégage de cette manière, à travers un tube plus long, également effilé par le bout, et d'un verre peu fusible, et si l'on chauffe le milieu du tube jusqu'au rouge, on voit la partie effilée de celui-ci se couvrir d'une couche arsénicale miroitante et sous forme d'anneau. Alors, si l'on ferme le tube à la lampe, et que l'on chauffe le miroir arsé-

nical dans le tube renfermant *de l'air*, le métal se transforme en acide arsénieux que l'on peut dissoudre dans l'eau chaude, et examiner ensuite au moyen des autres réactifs.

L'antimoine, dans les mêmes conditions (voyez ce métal), fournit, de même que l'arsenic, un miroir d'antimoine, mais dont la couleur est ordinairement plus claire. Les deux métaux sont transformés en sulfures, lorsque, en les chauffant, on fait passer sur eux un courant de gaz desséché d'acide sulfhydrique. Le sulfure d'arsenic ainsi formé est jaune et plus volatil, tandis que le sulfure d'antimoine est rouge ou gris, et moins volatil. Le gaz acide chlorhydrique décompose ce dernier en entraînant avec lui le chlorure d'antimoine, tandis que le sulfure d'arsenic reste, au contraire, et se distingue facilement du soufre par sa solubilité dans l'ammoniaque.

Les combinaisons oxygénées de l'arsenic sont également réduites par le *charbon*, et le métal se sépare en se volatilisant. Par exemple : qu'on effile un tube

de verre à la lampe et qu'on soude l'extrémité du rétrécissement, en laissant à celui-ci une longueur d'un demi-pouce; alors on introduit l'acide arsénieux, et l'on chauffe de manière que les vapeurs de l'acide viennent passer au contact du charbon incandescent (on place, pour cela, un petit morceau de charbon dans la partie effilée du tube, et l'on commence par chauffer celle-ci avant de chauffer les points où se trouve l'acide arsénieux). L'acide cède alors son oxygène au charbon, et l'arsenic se dépose sur la partie froide du tube sous forme d'anneau miroitant. On chauffe de la même manière les *combinaisons* de l'acide arsénieux, en les mêlant avec du charbon et du carbonate de soude ou de l'acide borique ; toutefois l'arsenic, dans ces cas, ne se volatilise qu'autant que le métal de l'oxyde avec lequel l'acide arsénieux est en combinaison, ne retient pas l'arsenic à l'état de combinaison fixe.

Lorsqu'on ajoute un peu d'*acide chlorhydrique* à une dissolution d'acide arsénieux, la liqueur, même quand elle est très étendue, produit sur une lame de

cuivre bien décapée, une pellicule grise d'arsenic métallique qui, par l'ébullition, se détache sous forme d'écailles noires.

Lorsqu'on chauffe de l'acide arsénieux avec un acétate et un alcali caustique fixe en poudre bien *desséchée*, il y a dégagement d'*oxyde de cacodyle* (alcarsine), reconnaissable à l'odeur repoussante qui lui est particulière. Cette réaction est tellement sensible qu'elle permet de découvrir les moindres traces d'acide arsénieux (1).

L'*acide arsénique* est déliquescent à l'air, volatil seulement à une forte chaleur rouge; il se décompose alors en acide arsénieux et en oxygène. Ses sels, insolubles dans l'eau, se dissolvent dans l'acide chlorhydrique. — La solution acide traitée par l'*hydrogène sulfuré*, ne donne que *très lentement* un précipité jaune de bi-sulfure d'arsenic ($As\ S_5$), lequel se comporte d'une manière analogue à celle du sulfure

(1) La formation de l'*oxyde de cacodyle* s'explique de la manière suivante : deux atomes d'acide acétique se décomposent, avec un atome d'acide arsénieux, en oxyde de cacodyle et en acide carbonique : $C_8\ H_6\ O_6 + As\ O_3 = C_4\ H_6\ O\ As + 4\ CO_2$.

d'arsenic (voir plus haut). Si l'on fait bouillir de l'acide arsénique avec de l'acide sulfureux, le premier est facilement réduit en acide arsénieux (1). On utilise cette propriété pour rendre l'acide arsénique instantanément précipitable par l'acide sulfhydrique.—L'*eau de chaux* détermine, dans les dissolutions aqueuses et neutres des arséniates, un précipité *blanc* ($2\,CaO,\,AsO_5$).—Le *nitrate d'argent* donne lieu à un précipité rouge-brun ($3\,AgO,\,AsO_5$); et le *deuto-sulfate de cuivre* produit un précipité vert-bleu pâle ($2\,CuO,\,Ho,\,AsO_5$).—L'acide nitrique et l'ammoniaque libre dissolvent ces précipités, ou les empêchent de se former.

Lorsqu'on chauffe, sur du charbon, une combinaison quelconque d'arsenic dans la flamme intérieure du chalumeau, il s'exhale une odeur d'ail particulière à l'oxyde d'arsenic, et qui permet de reconnaître la présence des moindres traces de ce corps.

---

(1) $AsO_5 + 2\,SO_2 = AsO_3 + 2\,SO_3$.

D'après la marche systématique de l'analyse qualitative, en précipitant, au moyen d'un acide, les trois métaux mentionnés ci-dessus, de leurs dissolutions dans le sulfhydrate d'ammoniaque, on les obtient toujours à l'état de sulfures au plus haut degré de sulfuration ($As\,S_5$, $Sb\,S_5$ et $Sn\,S_2$).— Pour s'assurer de la présence des trois métaux dans ces précipités de sulfures, on opère ordinairement de la manière suivante : on fait fondre les sulfures, à l'état sec, avec du nitre, en présence d'un carbonate alcalin, afin d'obtenir des combinaisons oxygénées au maximum ($As\,O_5$, $Sb\,O_5$ et $Sn\,O_2$) ; celles-ci se combinent alors avec l'alcali, et tout le soufre en est transformé en acide sulfurique. On fait fondre ensuite la masse obtenue, et en la traitant par l'eau froide, on a :

En dissolution,	*Pour résidu,*
Arséniate de potasse.	Antimoniate de potasse.
Sulfate de potasse.	Stannate de potasse.
Une petite quantité d'antimoniate et de stannate de potasse.	

En neutralisant alors la solution aqueuse

avec de l'acide nitrique, il y a précipitation de la petite quantité d'acide antimonique et de deutoxyde d'étain. Il devient ensuite facile de démontrer, dans la liqueur filtrée, la présence de l'acide arsénique, soit en précipitant par le nitrate d'argent le liquide qu'on a préalablement neutralisé avec l'ammoniaque, soit en le précipitant par un sel à base de plomb. (Le précipité contient, dans ces cas, de l'arséniate et du sulfate de plomb.) On examine ensuite le précipité blanc au chalumeau.

Le résidu blanc qui reste après la fusion des sulfures métalliques avec du nitre, contient, ou du deutoxyde d'étain, ou de l'acide antimonique, ou tous les deux ensemble. On le réduit au chalumeau, au moyen du cyanure de potassium (lorsqu'on opère sur une quantité un peu considérable, on se sert d'un petit creuset de porcelaine qu'on place sur la lampe à alcool), et l'on examine le grain métallique. S'il est cassant, il y a de l'antimoine; s'il est ductile, c'est que le résidu était du deutoxyde d'étain. Lorsque, au moyen de l'acide nitrique, on transforme en oxydes

insolubles, un grain métallique contenant de l'étain et de l'antimoine, qu'on lave ces oxydes, et qu'on les traite, à la chaleur de l'ébullition, par l'acide tartrique ou par le bi-tartrate de potasse, l'oxyde d'antimoine se dissout et celui d'étain reste. La présence du premier est facilement démontrée par le précipité orange, qui se produit en versant de l'acide sulfhydrique dans la dissolution.—En comparant attentivement les propriétés des oxydes de ces trois métaux, on trouvera encore d'autres moyens de se convaincre de la présence de chacun d'eux. Toutefois, il est bon de faire remarquer ici que, lorsqu'on fait l'oxydation d'un *alliage* de ces trois métaux par l'acide nitrique, la majeure partie de l'arsenic, à l'état d'acide arsénique, forme, avec l'oxyde d'antimoine, une combinaison insoluble; ce qui n'a pas lieu lorsqu'on fait fondre les sulfures avec du nitre et du carbonate alcalin.

(D) *Peroxyde de platine* (PtO_2).—Le platine métallique est insoluble dans les acides chlorhydrique et nitrique; mais il

se dissout dans l'acide nitro-hydrochlorique avec une couleur d'un rouge-brun. La dissolution contient le chlorure qui correspond au peroxyde ($PtCl_2$).—*L'acide sulfhydrique* détermine, dans cette dissolution, un précipité *brun-noir* de sulfure de platine ($Pt\,S_2$), qui se dissout dans l'eau régale seulement. Le précipité se forme plus facilement si l'on chauffe la liqueur, et il est soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.—Les *sels ammoniacaux* et ceux à base de *potasse*, notamment les chlorures de potassium et d'ammonium, donnent lieu à un précipité jaune et cristallisé, qui est une combinaison double de chlorure de platine et de chlorure alcalin. Ce précipité est très peu soluble dans une liqueur alcoolique.— En présence de l'acide chlorhydrique libre, le proto-chlorure d'étain ne produit qu'une coloration d'un rouge-brun foncé ou brune.

(E) *Bi-oxyde d'iridium* ($Ir\,O_2$). — L'iridium métallique est le seul qui se dissolve difficilement dans l'acide nitro-hydrochlorique. Il s'y dissout plus facilement

lorsqu'il est allié au platine. La dissolution, d'un rouge-brun foncé, contient du chlorure d'Iridium($IrCl_2$).—*L'acide sulfhydrique* décolore d'abord cette dissolution, il y détermine plus tard un précipité brun de sulfure d'iridium qui est soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Beaucoup de réactifs (le proto-sulfate de fer, l'iodure de potassium, l'acide oxalique, le cyanure de potassium) exercent une réaction décolorante sur les dissolutions de l'oxyde d'iridium ; les uns en donnant lieu à des précipités, les autres sans qu'il y ait de précipitation. Les combinaisons du chlorure d'iridium avec les chlorures métalliques solubles ont une couleur rouge foncée presque noire.

(F) *Peroxyde d'or* (AuO_3).— La dissolution de l'or obtenue par l'acide nitro-hydrochlorique, contient du perchlorure d'or ($AuCl_3$); elle est d'un rouge-jaune, et, quand elle est très étendue, elle affecte une couleur jaune. *L'acide sulfhydrique* y produit un précipité noir de sulfure d'or (AuS_3), soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans l'eau régale.—La plupart

des métaux dits imparfaits, et même l'argent, le palladium et le platine, réduisent l'or de cette dissolution, soit à l'état métallique sous forme de poudre brune, ou de pellicule métallique, soit à l'état de combinaison de couleur pourpre. Les réactifs les plus importants pour opérer cette réduction sont les sels de *protoxyde de fer* (1), *l'acide oxalique* (2), *et le proto-chlorure d'étain*. Les deux premiers précipitent l'or sous forme de poudre brune veloutée, qui prend l'éclat de l'or lorsqu'on la frotte avec un corps dur. Le protochlorure d'étain, contenant un peu de bi-chlorure d'étain, fait naître dans les dissolutions d'or, même très étendues, un précipité pourpre, qui est probablement une combinaison d'un oxyde d'or à un faible degré d'oxydation avec du sesqui-oxyde d'étain.

(G) *Acide sélénieux* ($Se O_2$). — Le sélénium chauffé à l'air y brûle et produit de

---

(1) $Au\, Cl_3 + 6\, (Fe O, SO_3) = Au + 2\, (Fe_2 O_3, 3\, SO_3) + Fe_2\, Cl_3$.

(2) $Au\, Cl_3 + 3\, HO + 3\, C_2 O_3 = Au + 3\, Cl H + 6\, CO_2$.

l'oxyde de sélénium et de l'acide sélénieux. Le premier répand une odeur pénétrante de *raifort*. L'acide sélénieux libre, de même que les dissolutions des sélénites qui contiennent de l'acide chlorhydrique, donnent lieu, par l'acide sulfhydrique, à un précipité *rouge-jaune*. L'acide sulfureux y détermine, à froid, un précipité *rouge;* et, à chaud, un précipité *gris*. L'*acide sélénique* ($Se\,O_3$), ou les *séléniates* ne possèdent ces propriétés qu'après les avoir fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique ; il y a alors dégagement de chlore et formation d'acide sélénieux.

(H) *Acide tellureux* ($Te\,O_2$).—Les dissolutions du tellure dans les acides minéraux deviennent laiteuses quand on y ajoute une grande quantité d'eau. Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins forment des précipités d'un hydrate blanc d'acide tellureux, lequel est soluble, à chaud, dans un excès du précipitant.—L'*acide sulfhydrique* produit un précipité brun noir de sulfure de tellure, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque. L'*acide sulfureux*, ou les *sulfites alcalins* donnent lieu,

par l'ébullition, à un précipité de tellure sous forme de flocons noirs. Ce précipité se produit d'autant plus vite, et d'une manière d'autant plus complète, que la dissolution est plus concentrée. Le proto-chlorure d'étain et le proto-sulfate de fer déterminent également la précipitation du tellure sous forme de poudre noire, laquelle prend l'éclat métallique par le frottement. — Lorsqu'on chauffe le tellure à l'air, il y brûle avec une flamme bleue, et verte sur les bords. Celle-ci donne lieu à une vapeur blanche d'une odeur désagréable et faiblement acide.—L'oxyde de tellure, au plus haut degré d'oxydation, c'est-à-dire l'*acide tellurique*, se produit lorsqu'on fait fondre de l'acide tellureux avec du nitre. Les tellurates sont réduits par la calcination en tellurites, et par leur ébullition avec l'acide sulfureux, en présence de l'acide chlorhydrique, en tellures métallique.

(1) *Oxydes du tungstène.*—Les oxydes des degrés inférieurs du tungstène se transforment en acide tungstique ($Tu\,O_3$), lorsqu'on les calcine à l'air, ou qu'on les traite

par l'acide nitrique. Lorsqu'on fond avec du nitre, ou avec un carbonate alcalin, un minéral tungstifère quelconque, et qu'on traite la masse par l'eau, on a, en dissolution, du tungstate alcalin. Les acides minéraux libres déterminent, dans cette dissolution, un précipité d'acide tungstique hydraté, *insoluble* dans un excès du réactif (excepté dans l'acide phosphorique). Dans une dissolution saturée par un acide (à l'exception de l'acide nitrique), le zinc produit une belle couleur bleue, due à du sous-oxyde de tungstène. — Combiné avec le soufre, le tungstène n'est précipitable que lorsqu'on décompose, au moyen d'un acide, une dissolution de tungstate contenant du sulfhydrate d'ammoniaque.

Dans la flamme intérieure du chalumeau, les oxydes purs de tungstène communiquent au sel de phosphore une belle couleur bleue, qui disparaît dans la flamme extérieure. La présence du fer change, dans la flamme intérieure, la couleur du verre en couleur rouge de sang.

(K) *Oxydes du molybdène.* — Le molybdène et ses oxydes des degrés inférieurs (de même que le sulfure de molybdène) se changent en *acide molybdique* quand on les calcine à l'air pendant quelque temps. L'opération marche plus vite si on les traite par les agents d'oxydation. L'acide molybdique étant soluble dans les acides, les molybdates alcalins (ceux obtenus par la fusion d'une combinaison quelconque de molybdène avec du nitre et un carbonate alcalin), donnent lieu à un précipité blanc quand on ajoute un acide à leur dissolution. Ce précipité, ainsi obtenu, se dissout aisément dans un excès du réactif. Sa dissolution, contenant de l'acide chlorhydrique en liberté, se colore, par le zinc ou par l'étain, d'abord en bleu, puis en vert, et enfin en noir. L'*acide sulfhydrique*, mis en excès dans les dissolutions acides de l'acide molybdique, produit, après quelque temps, un précipité brun de sulfure de molybdène, et la liqueur qui surnage, reste ordinairement verte ou bleue. Lorsqu'on n'ajoute à la dissolution qu'une faible quantité d'acide sulfhydrique, la

liqueur se colore seulement en bleu. On obtient également un précipité brun de sulfure de molybdène, en versant un acide dans une dissolution de molybdate contenant du sulfhydrate d'ammoniaque.

Dans la flamme intérieure du chalumeau, tous les oxydes de molybdène communiquent au verre du sel de phosphore une belle couleur verte, qui est surtout très sensible après le refroidissement. Le verre de borax devient rouge-brun dans la flamme intérieure.

(L) *Oxydes du vanadium.*—Les propriétés chimiques du vanadium se rapprochent beaucoup de celles des deux métaux précédents et du chrôme. Les dissolutions *des sels d'oxyde de vanadium* sont, pour la plupart, de couleur bleue ou verte. Les alcalis fixes y produisent un précipité hydraté d'un gris blanc, soluble dans un excès du réactif avec une couleur brune, et insoluble dans l'ammoniaque. L'acide sulfhydrique n'y détermine pas de précipité; mais le sulfhydrate d'ammoniaque en donne un d'un brun

noir, soluble dans un excès du réactif, avec une couleur pourpre foncée.—Les *vanadates* sont rouges ou jaunes ; ils se décolorent par la chaleur. L'acide vanadique lui-même est soluble dans les acides minéraux, et, quand on met la dissolution de l'acide vanadique en contact avec de l'acide sulfhydrique et avec des substances organiques, l'acide est réduit en oxyde de vanadium qui reste dissous avec une couleur bleue. Le sulfhydrate d'ammoniaque produit un précipité brun de sulfure de vanadium ($Va S_3$), lequel est soluble dans un excès du réactif, et donne à la liqueur une couleur brune. Avec le ferro-cyanure de potassium on obtient des précipités d'un beau vert. Le vanadate d'ammoniaque est tout à fait insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque ; c'est pourquoi on peut très bien, en saturant sa dissolution par le chlorhydrate d'ammoniaque, précipiter l'acide vanadique sous forme de vanadate d'ammoniaque qui est blanc et pulvérulent.

Les oxydes du vanadium se dissolvent dans le borax et le sel de phosphore avec

une couleur jaune, lorsqu'on les chauffe dans la flamme extérieure du chalumeau; ils offrent, au contraire, une belle couleur verte dans la flamme intérieure; mais cette dernière couleur peut être ramenée au jaune dans la flamme extérieure; on peut même l'y faire disparaître presque entièrement.

DEUXIÈME PARTIE.

—

MANIÈRE

DONT LES ACIDES SE COMPORTENT

AVEC LES RÉACTIFS.

---

(1) *Acides du soufre et du sélénium.*

(A) *Acide hydrosulfurique* ou *sulfhydrique.*—L'acide hydrosulfurique est un gaz incolore. Fortement comprimé et refroidi il se liquéfie. Il a une odeur caractéristique extrêmement désagréable (celle des œufs pourris). Il brûle, à l'air, avec une flamme bleue, en formant de l'eau et du gaz acide sulfureux. L'eau froide en absorbe trois fois son volume à peu près (c'est la dissolution aqueuse de cet acide). — La plupart des oxydes métalliques décomposent l'acide hydrosulfurique en eau et en sulfures métalliques, qui sont, pour la plupart, colorés d'une manière bien caractérisée, ainsi que nous l'avons

exposé avec détail dans le chapitre précédent. Il n'y a que les terres alcalines et les oxydes du chrôme, du titane et du tantale, qui, par la voie humide, n'échangent pas leur oxygène pour le soufre. Les combinaisons du soufre avec les métaux alcalins et avec les terres alcalines sont solubles dans l'eau; celles avec les autres métaux y sont insolubles. A une température élevée elles se comportent différemment selon la nature du métal. Le sulfure d'or, par exemple, perd, à la chaleur, tout son soufre, et il reste du métal *pur*. Le sulfure de zinc est fixe, tandis que le deuto-sulfure d'étain ($Sn\,S_2$) ne cède que la moitié de son soufre. Lorsqu'on chauffe les sulfures dans un courant d'air qu'on fait passer à travers un tube ouvert par les deux bouts, ils donnent tous du gaz *acide sulfureux*, et les uns laissent *du métal* pour résidu (l'argent), les autres de l'*oxyde métallique* (l'antimoine, l'étain, le bismuth). Les sulfures des alcalis purs s'oxydent et forment des sulfates. Lorsqu'on fond, sur du charbon, un sulfure quelconque avec du

carbonate de soude, on obtient une masse qui, avec les acides, dégage de l'acide hydrosulfurique, et qui produit une tache d'un brun-noir sur l'argent métallique lorsque celui-ci a été préalablement humecté d'eau.—L'*acide nitrique* décompose la plupart des sulfures avec formation d'*oxyde* et d'*acide sulfurique*, et, lorsque l'acide n'est pas très concentré, il y a séparation de *soufre*. L'acide nitro-hydrochlorique se comporte d'une manière analogue; mais il agit plus énergiquement. Le *chlore* décompose la plupart des sulfures en chlorures métalliques et en chlorures de soufre. L'*acide chlorhydrique concentré* dissout la plupart d'entre eux avec dégagement d'acide hydrosulfurique.

En présence de l'eau, l'acide hydrosulfurique, se décompose avec l'acide sulfureux, en eau et en soufre (1). Avec le *chlore*, le *brôme* et l'*iode*, les hydracides de ces corps se produisent, et il y a précipitation du soufre. Les acides hypo-chloreux, nitrique, iodique, bromique, chromique,

(1) $SO_2 + 2\,SH = 2\,HO + 3\,S$.

l'oxyde de fer, etc., déterminent une décomposition analogue. Il arrive presque toujours, dans cette décomposition, qu'une partie du soufre se transforme en acide sulfurique (SO_3),

L'acide hydrosulfurique dissous dans l'eau, perd déjà son odeur lorsqu'on le laisse exposé à l'air ; il y a alors absorption d'oxygène, lequel, avec l'hydrogène de l'acide, donne de l'eau, tandis que le soufre mis à nu se précipite dans un état très divisé.

Au moyen d'une dissolution d'acétate de plomb, on trouve, dans un liquide, des traces d'acide hydrosulfurique qui sont à peine sensibles à l'odorat; et, quand il s'agit d'en constater la présence dans un gaz, on se sert d'un morceau de papier trempé dans ce réactif. Le papier, dans ce cas, se couvre d'une couche brune-noire et luisante de sulfure métallique.

(B) L'*acide hydro-sélénique* ou *sélénhydrique* (Se H) ressemble beaucoup, par ses propriétés chimiques, à l'acide hydrosulfurique. Mais on distingue facilement les séléniures des sulfures à l'odeur particu-

lière de raifort que les séléniures métalliques répandent lorsqu'on les calcine au contact de l'air.

(c) *Acide sulfurique* (SO_3). — L'acide sulfurique anhydre présente une masse composée d'aiguilles blanches semblables à l'amiante. Exposé à l'air, il exhale des vapeurs blanches et épaisses. Combiné à un atome d'eau, il constitue l'acide sulfurique ordinaire du commerce, qui est un liquide oléagineux dont le point d'ébullition est près de 300°. — Les deux acides se combinent avec l'eau, et cette combinaison donne lieu à un dégagement de chaleur très considérable. — Les matières organiques sont désorganisées par l'acide sulfurique concentré ; le charbon y est mis à nu (de là le noircissement). L'acide bouillant produit aussi l'oxydation du charbon, avec dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfureux (1).

L'acide sulfurique possède la plus grande affinité pour les bases ; il peut donc servir pour séparer tous les autres acides

---

(1) $2\,SO_3 + C = 2\,SO_2 + CO_2$.

de leurs combinaisons salines. Les sulfates neutres et les sulfates acides sont presque tous solubles dans l'eau. Il n'y a que le sulfate de chaux qui y soit *difficilement soluble*, et que les sulfates de baryte, de strontiane et de plomb qui y soient tout à fait *insolubles* ou *presque insolubles*. Aussi se sert-on des sels solubles de ces oxydes (et de préférence, du chlorure de barium), pour reconnaître infailliblement l'acide sulfurique. Le précipité blanc de *sulfate de baryte* ($Ba O, SO_3$) qui, dans ce cas, se produit instantanément, est *complétement insoluble* dans l'acide nitrique et dans l'acide hydrochlorique. Lorsqu'on veut opérer cette dernière réaction, on doit avoir soin que le liquide ne contienne pas un trop grand excès d'acide chlorhydrique ou nitrique. Si l'on négligeait cette précaution, il en résulterait que le sel de baryte qu'on y ajouterait, serait lui-même précipité sous forme de poudre blanche. Toutefois, ce précipité disparaît aussitôt qu'on ajoute de l'eau à la liqueur.

Les combinaisons de l'acide sulfurique avec les alcalis fixes, avec les terres alca-

lines et l'oxyde de plomb, ne sont pas décomposées par la calcination. Tous les autres sulfates le sont avec dégagement ou d'acide sulfurique, ou d'acide sulfureux et d'oxygène, selon la nature de la base. Tous les sulfates sont décomposés par la calcination avec le charbon. La présence simultanée de l'oxyde d'un métal alcalin (par exemple, du carbonate de soude, ou du cyanure de potassium), donne toujours lieu à la formation d'un sulfure soluble, qui, avec les acides, dégage de l'acide hydrosulfurique, et noircit une plaque d'argent polie et humectée. Les sulfites et, en général, tous les acides du soufre, se comportent de la même manière (ce qui est un moyen de reconnaître les sulfates au chalumeau).

Les sulfates qui sont insolubles dans l'eau et dans les acides, sont décomposés complétement quand on les fait fondre avec un carbonate alcalin. Mais, pour la plupart de ces sels, cette décomposition n'a lieu que d'une manière partielle lorsqu'on les fait bouillir avec une dissolution aqueuse du carbonate alcalin. On peut re-

connaître la présence de l'acide sulfurique en versant de la dissolution d'un sel de baryte dans la liqueur filtrée et préalablement saturée par l'acide chlorhydrique.

(D) L'*acide sélénique et les séléniates* se rapprochent beaucoup, quant à leurs propriétés chimiques, de l'acide sulfurique et des sulfates. Cependant, quand on fait bouillir les séléniates avec de l'acide chlorhydrique, ils se décomposent en *chlore* et en acide *sélénieux*. Le *sel* ainsi décomposé possède alors la propriété de décolorer la teinture d'indigo, et il est précipité par l'acide sulfureux et par l'acide sulfhydrique (voir page 108); mais il n'y a pas de précipité avec le chlorure de barium. — Toutes les combinaisons du sélénium répandent l'odeur caractéristique du raifort quand on les soumet à la flamme intérieure du chalumeau avec du sel de phosphore ou du carbonate de soude.

(E) *Acide sulfureux* (SO_2). — L'acide sulfureux se produit lorsqu'on brûle du soufre au contact de l'air. Il est gazeux à la tem-

pérature ordinaire; facilement absorbé par l'eau; d'une odeur piquante et désagréable (celle du soufre qui brûle). — Parmi les sulfites neutres, il n'y a que les sulfites alcalins qui soient solubles dans l'eau. Tous les sulfites acides y sont solubles. Par la calcination, la plupart des sulfites se décomposent en sulfures et en sulfates (1). Ils sont transformés en sulfates neutres par le chlore, par l'acide nitrique et par le nitre en fusion. Si l'on fait bouillir la dissolution d'un sulfite, et qu'on y ajoute de l'acide nitrique et un sel de barium, il y a précipitation de sulfate de baryte insoluble. — Les sulfites solubles produisent, avec le nitrate d'argent, un précipité qui est d'abord *blanc*, et qui, par le repos ou la chaleur, se réduit en argent métallique, tandis que le liquide contient de l'acide sulfurique (2).

Le proto-chlorure d'étain, réuni à de l'acide chlorhydrique, fait naître, dans les sulfites, un précipité brun de sulfure d'é-

(1) P. ex : $4\ (PbO,SO_2) = 3\ (PbO,SO_3) + PbS$.

(2) $AgO,SO_2 = SO_3 + Ag$.

tain, même en présence d'une très faible quantité d'acide sulfureux (le précipité est jaune lorsque la quantité d'acide sulfureux dépasse une certaine limite). Si l'on met un sulfite en contact avec du zinc métallique et de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, il y a dégagement d'acide sulfhydrique (1).—Les sulfites neutres, traités par les chlorures de barium et de calcium, donnent lieu à des précipités blancs, qui sont facilement solubles dans l'acide chlorhydrique.

Pour les propriétés de l'*acide sélénieux*, voyez page 108.

(F) *Des autres oxacides du soufre.*—Ceux qui méritent de fixer l'attention sont les suivants :

L'*acide hypo-sulfureux* ($S_2\ O_2$), dont les sels formés avec les alcalis et les terres alcalines (à l'exception toutefois du sel de barium), sont facilement solubles dans l'eau, et possèdent la propriété de dissoudre le chlorure d'argent récemment préci-

---

(1) $3\,Zn + SO_2 + HO + 3\,SO_3 = 3\,(ZnO,SO_3) + HS$.

pité. Si l'on oxyde ces sels au moyen de l'acide nitrique, ils donnent lieu à des bisulfates (1). L'acide chlorhydrique concentré en dégage de l'acide sulfureux, avec précipitation de soufre (2). Les sels des oxydes de cuivre et d'argent produisent, à la chaleur de l'ébullition, des sulfures métalliques d'une couleur noire, et le liquide contient de l'acide sulfurique (3). — L'*acide hypo-sulfurique* ($S_2 O_5$) ne produit que des sels qui sont solubles dans l'eau. En chauffant ceux-ci seuls, ou avec de l'acide chlorhydrique, ils se décomposent en *acide sulfureux* gazeux, et en sulfates, sans qu'il y ait aucune précipitation de soufre. — Les acides du soufre qui ont été récemment découverts ($S_3 O_5$ et $S_4 O_5$), se comportent d'une manière semblable, mais ils donnent lieu à une précipitation de soufre.

(2) *Acide chrômique* ($Cr O_3$). — L'acide chrômique forme de petites aiguilles d'un rouge écarlate et déliquescentes. Ses sels

---

(1) P. ex.: $KO,S_2O_2 + HO = KO + 2 SO_3$.

(2) $S_2O_2. = SO_2 + S$.

(3) $CuO,S_2O_2 = CuS + SO_3$.

sont ordinairement d'une couleur jaune ou d'un rouge aurore. Les chrômates alcalins sont solubles dans l'eau. Tous les chrômates sont solubles dans l'acide nitrique. La dissolution aqueuse jaune des chrômates alcalins neutres se colore en rouge foncé par l'addition d'un acide minéral, et il se forme un sel acide, ou bien l'acide chrômique est mis en liberté. Les chrômates solubles donnent, avec les sels de *baryte*, un précipité d'un jaune pâle (BaO, CrO_3). Si l'on ajoute un sel de *plomb* et de *bismuth*, il se produit un précipité qui est d'un jaune citron très intense (PbO, CrO_3 et BiO_3, CrO_3). Les sels d'*argent* donnent lieu à un précipité rouge pourpre (AgO, CrO_3); et enfin les sels de *protoxyde de mercure* produisent un précipité rouge de brique (Hg_2O, CrO_3). Tous ces précipités sont solubles dans l'acide nitrique. La combinaison de chrômate de plomb se dissout même dans une dissolution de potasse. — L'acide chrômique contenu dans les chrômates, est réduit en protoxyde de chrôme quand on ajoute à la dissolution ou de l'*acide hydrosulfurique*, ou de l'*acide sulfu-*

reux, ou du *zinc métallique*, ou bien de l'*alcool* en présence d'un acide libre; la réduction a encore lieu par les acides *oxalique*, *tartrique* et *citrique*. Dans ces réductions il y a séparation de *soufre* (ainsi que cela arrive avec l'acide hydrosulfurique); ou bien il y a formation d'*acide sulfurique ou hyposulfurique*, (comme cela a lieu dans la réaction par l'acide sulfureux), ou bien encore, si dans les liqueurs il se trouve quelque combinaison organique, il y a dégagement d'*acide carbonique*. La présence d'un excès d'acide libre fait que tout le protoxyde de chrôme reste dissous avec une couleur verte. Dans le cas contraire, c'est-à-dire en l'absence d'un acide libre dans la dissolution, si on réduit le protoxyde de chrôme au moyen de l'acide hydrosulfurique, il se sépare un mélange vert grisâtre formé de ce protoxyde et de soufre (1).

(1) Cette propriété permet de reconnaître la présence de l'acide chrômique dans les essais que l'on fait pour découvrir les bases; le chrôme se trouve alors à l'état d'oxyde dans la dissolution qui a été traitée par l'acide hydrosulfurique.

(3) *Acides du phosphore :*

(A) *Acide phosphorique* (PO_5).—L'acide phosphorique anhydre se présente sous forme de flocons blancs; tandis que l'acide phosphorique hydraté s'offre ordinairement sous l'aspect d'une masse transparente. Les deux acides sont très déliquescents. Les sels que l'acide phosphorique forme avec les alcalis sont solubles dans l'eau. Tous les autres y sont insolubles; mais ces derniers se dissolvent dans l'acide nitrique étendu d'eau. Les phosphates à base fixe ne se décomposent pas lorsqu'on les fait rougir au feu. Les phosphates insolubles, mis en fusion avec les alcalis caustiques ou les carbonates alcalins, n'éprouvent qu'une décomposition partielle. Les phosphates alcalins avec un atome de base fixe ont une réaction acide. Ceux avec deux ou trois atomes de base fixe ont une réaction alcaline. Ces derniers, traités par les sels de *baryte* et de *chaux*, donnent des précipités blancs. Les précipités récents sont facilement solubles dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitri-

que, ainsi que dans l'acide acétique.—Les sels solubles de *magnésie* produisent, après quelque temps, avec le phosphate de soude ($PO_5 + 2NaO, HO$), un précipité cristallin. Avec le phosphate de soude qui contient trois atomes de soude, toute la magnésie est précipitée instantanément à l'état de phosphate blanc. En présence de l'ammoniaque libre, il y a un précipité blanc, même dans les dissolutions très étendues des phosphates à deux atomes de base fixe, et contenant un excès de sel ammoniacal; ce précipité est du phosphate ammoniaco-magnésien ($2\,MgO, NH_4, O, PO_5 + 12\,aq$). Le nitrate d'argent détermine, dans les phosphates ordinaires, un précipité *jaune citron* de phosphate d'argent, qui est très difficilement soluble dans l'acide acétique ($3\,AgO, PO_5$). Avec un phosphate contenant un ou deux atomes de base fixe, et *rougi au feu*, le précipité obtenu par la réaction du nitrate d'argent est *blanc*. Les *sels de plomb* produisent un précipité blanc presque insoluble dans l'acide acétique, et qui, dans la flamme extérieure du chalumeau, se fond en un

globule que le refroidissement transforme en cristaux anguleux. — Les *sels de peroxyde de fer* déterminent, dans les dissolutions des phosphates alcalins, un précipité gélatineux, presque blanc, de *phosphate de peroxyde de fer*, insoluble dans l'acide acétique. Lorsqu'on fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique, un phosphate insoluble dans l'eau (un phosphate terreux, par exemple), et que l'on y ajoute une quantité suffisante d'un acétate alcalin, et ensuite du perchlorure de fer, on conçoit que l'on obtienne le même précipité de phosphate de peroxyde de fer. De cette manière on peut séparer d'un liquide tout l'acide phosphorique.

Lorsqu'on chauffe, dans un tube de verre, un phosphate sec avec du potassium, qu'on enlève l'excès de potassium avec du mercure, et qu'on humecte faiblement le résidu en y insufflant de l'air humide, il se produit un dégagement de gaz hydrogène phosphoré, facile à reconnaître à son odeur. Si l'on fait fondre, au moyen du chalumeau, sur un support de charbon, un mélange formé d'un phos-

phate et d'acide borique, de manière que toute la masse entre en fusion tranquille, et si l'on y introduit alors un mince fil de fer de clavecin, on obtient, dans la flamme intérieure, après une forte insufflation, un globule cassant de phosphure de fer magnétique.

(B) *Acide phosphoreux* (PO_3), et *acide hypo-phosphoreux* (PO). — Les combinaisons de l'acide phosphoreux avec les terres alcalines, et avec les autres oxydes métalliques sont, pour la plupart, insolubles ou difficilement solubles. Les dissolutions étendues de *magnésie* ne donnent lieu à aucun précipité avec les phosphites, même en présence du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque caustique. Les oxydes des métaux parfaits sont réduits par les phosphites, et donnent lieu à une précipitation du métal, et à une formation d'acide phosphorique. En chauffant les phosphites seuls, ils dégagent ordinairement de l'hydrogène, et il reste un *phosphate* pour résidu. — Les combinaisons de l'*acide hypo-phosphoreux*

sont toutes solubles dans l'eau. Si on les chauffe seules elles se décomposent en phosphate et en gaz hydrogène phosphoré inflammable. Si on fait bouillir leurs dissolutions avec un excès d'alcali, elles se décomposent en hydrogène et en phosphate alcalin.

(4) *Acides de l'azote* (4).

(A) *Acide nitrique ou azotique* (NO_5). — L'acide nitrique hydraté pur est un liquide incolore, corrosif, et très fumant à

(4) Quoique l'azote n'ait qu'une très faible tendance à s'unir à l'oxygène, on connaît cependant cinq combinaisons de ces deux corps, savoir :

Le protoxyde d'azote. .	NO.
Le bi-oxyde d'azote. . .	NO_2.
L'acide nitreux. . . .	NO_3.
L'acide hyppo-nitrique..	NO_4.
L'acide nitrique. . . .	NO_5.

Quelques chimistes français désignent la combinaison formée de 100 vol. d'azote et de 150 vol. d'oxygène, dont la formule est NO_3, sous le nom d'acide hyponitreux ; et ils appellent, au contraire, acide nitreux la combinaison que nous désignons, dans ce tableau, sous le nom d'acide hypo-nitrique.

(Note du traducteur.)

l'air. S'il contient de l'acide nitreux, il est d'un jaune rutilant. Il oxyde la plupart des métaux (excepté le *platine*, le *rhodium*, l'*iridium*, l'*or*, le *titane* et le *tantale*), et il y a dégagement de bi-oxyde d'azote. Aussitôt que ce dernier vient au contact de l'air, il produit subitement des vapeurs rutilantes, qui sont dues à une formation instantanée d'acide nitreux. L'acide nitrique forme, avec tous les oxydes métalliques, des sels solubles (il n'y a que l'oxyde d'étain, l'oxyde d'antimoine, l'acide tellureux, et l'acide tungsténique qui, après l'oxydation de leurs métaux, ne se dissolvent pas dans un excès de l'acide). Tous les nitrates sont décomposés lorsqu'on les chauffe jusqu'au rouge, et, selon la nature de la base, ils dégagent ou de l'oxygène et de l'azote, ou de l'oxygène et une combinaison d'azote moins oxygénée. Lorsqu'on chauffe le nitrate en présence d'un corps combustible (oxydable), celui-ci absorbe l'oxygène de l'acide, et quelquefois cette absorption est tellement rapide qu'il y a détonation. Ceci arrive avec le *cyanure de potassium*,

le *charbon*, le *phosphore*, le *soufre*, etc. L'acide nitrique libre concentré se comporte également comme un agent puissant d'oxydation pour ces derniers corps, et pour les corps organiques en général.

Chauffés avec de l'acide chlorhydrique en excès, les nitrates se décomposent en chlorures, en acide hypo-nitrique et en chlore libre (1). L'acide nitrique libre se décompose de la même manière avec l'acide chlorhydrique. C'est pour cette raison que l'or en feuille (l'or battu) se dissout dans la dissolution d'un nitrate chauffée avec de l'acide chlorhydrique.— Lorsque, dans la dissolution d'un nitrate, on met un demi-volume d'acide sulfurique concentré, et, *qu'après le refroidissement*, on y ajoute une dissolution concentrée d'un proto-sel de fer, ou bien des cristaux de proto-sulfate de fer, la liqueur, ou les cristaux se colorent en rouge pourpre, ou en brun-noir foncé, par suite d'une combinaison qui se fait entre

(1) P. ex : $KO, NO_5 + 2 H Cl. = K Cl, 2 HO + NO 4 + Cl.$

le bi-oxyde d'azote et le proto-sel (1). Cette combinaison brune foncée est décomposée par la chaleur, et le bi-oxyde d'azote se dégage.—Lorsqu'on mêle ensemble une liqueur contenant de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique concentré, et une goutte de solution d'indigo, et qu'on chauffe, la couleur bleue de ce dernier disparaît et se change en couleur jaune. L'addition d'un peu de sel marin rend cette réaction plus sensible. — Les nitrates chauffés avec de la limaille de cuivre et de l'acide sulfurique un peu étendu, donnent naissance à du gaz de bi-oxyde d'azote qui, au contact de l'air, forme des vapeurs d'un jaune rutilant d'acide nitreux (2).

(B) *Acide nitreux* (NO_3).—Les combinaisons de l'acide nitreux avec les bases sont presque toutes très solubles dans l'eau. Chauffées avec des substances oxydables,

---

(1) P. ex. : $10\,(FeO, SO_3) + 3\,SO_3\,NO_5 = 3\,(Fe_2O_3, 3\,SO_5) + 3\,(FeO, SO_3) + NO_2$.

(2) $NO_5 + 3\,Cu + 3\,SO_3 = NO_2 + 3\,(CuO, SO_3)$.

elles détonnent comme les nitrates. Si on les calcine seules, elles dégagent de l'azote et de l'oxygène ; si on les traite avec de l'acide sulfurique, elles dégagent du bi-oxyde d'azote qui, au contact de l'air, forme des vapeurs rutilantes; le liquide contient alors de l'acide nitrique. — Le deuto-chlorure d'or et le proto-nitrate de mercure sont réduits à l'état métallique quand on ajoute de l'acide nitreux dans leurs dissolutions.

(5) *Acides des corps halogènes.*

(A) *Hydracides* (1).

(A) *Acide Hydrochlorique ou chlorhydrique* (C*l*H).—Le gaz acide chlorhydrique se répand dans l'air humide sous forme de

---

(1) On a donné le nom générique d'*acides* à des composés électro-négatifs résultant de la combinaison soit de l'oxygène, soit de l'hydrogène avec un radical simple ou composé. Les premiers sont appelés *oxacides* et les seconds *hydracides*.—On entend par le mot *sel*, tout corps composé qui résulte de la combinaison des oxacides inorganiques et organiques avec les oxydes métalliques, ou avec l'ammoniaque, ou avec les bases alcalines végétales. M. Berzélius, considérant que lorsqu'on met en contact un hydracide avec un oxyde métallique, il se forme toujours

vapeur épaisse. Il a une odeur acide et suffocante. Il se dissout dans l'eau en très grande quantité et avec dégagement de chaleur. La dissolution saturée constitue l'acide chlorhydrique aqueux. Les oxydes métalliques décomposent cet acide et il en résulte des *chlorures* et de l'*eau*. Ces chlorures, chauffés, sont, tantôt volatils sans être décomposés (chlorures d'étain, d'antimoine et d'arsenic); tantôt fixes (chlorures d'argent, de plomb et les chlorures alcalins); ou bien ils se décomposent, soit par la chaleur, en chlore et en métal;

---

un corps binaire possédant les mêmes propriétés, et, dans la plupart des cas, les mêmes réactions que les sels, donne au mot *sel*, une extension plus générale, et il distingue deux ordres de sels qu'il désigne sous les noms de *sels holoïdes* et de *sels amphides*.—M. Berzélius donne, en outre, le nom de *corps halogènes* aux métalloïdes (*chlore, brôme, iode* et *fluor*), qui, en se combinant immédiatement à un métal, donnent naissance à des composés binaires ayant les propriétés des sels. Il désigne ceux-ci sous le nom de *sels holoïdes*, et il appelle, au contraire, *sels amphides*, les composés résultant de l'union d'un oxyde, d'un sulfure, d'un séléniure, ou d'un tellure, avec un acide, un sulfide, un sélénide, un telluride.

(*Note du traducteur.*)

soit par le contact de l'air, en oxydes et en chlore. Presque tous les chlorures sont solubles dans l'eau (il n'y a d'insolubles que le chlorure d'argent, les protochlorures de mercure, de cuivre, de platine et d'or; le chlorure de plomb est très peu soluble). C'est pourquoi l'acide chlorhydrique aqueux, ainsi que les dissolutions des chlorures, donnent les précipités suivants : avec le *nitrate d'argent*, tout le chlore est séparé à l'état de *chlorure d'argent* ($AgCl$). Le précipité est blanc et caillebotté; il devient violet par l'action de la lumière; il est complétement insoluble dans l'acide nitrique; mais l'ammoniaque le dissout aisément (*voyez* oxyde d'argent, page 61), et les acides qu'on verse dans cette dissolution l'en précipitent de nouveau. Le *proto-nitrate de mercure* donne lieu également à un précipité *blanc*, et la précipitation est complète; tout le chlore est transformé en protochlorure de mercure (Hg_2Cl, *voyez* protoxyde de mercure, page 62). Les *sels de plomb* produisent, dans les dissolutions de l'acide chlorhydrique, ou dans celles des chloru-

res, un précipité blanc de *chlorure de plomb* ($PbCl$); mais les réactifs n'y déterminent pas la précipitation complète de tout le chlore. — Lorsqu'on chauffe de l'acide chlorhydrique libre avec des hyper-oxydes, il s'opère un dégagement de chlore dont la couleur est d'un jaune vert (1). Pour produire cette réaction, on chauffe ordinairement le chlorure soluble avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. — Lorsqu'on chauffe un chlorure avec du chrômate de potasse et de l'acide sulfurique, il se dégage un gaz d'un rouge-brun, qui est un chrômate de protochlorure de chrôme ($2CrO_3, CrCl_3$). Par le refroidissement, cette combinaison se condense en un liquide d'un rouge de sang. Si l'on y ajoute de l'ammoniaque en excès, on obtient une dissolution jaune de chrômate d'ammoniaque.

Les chlorures se reconnaissent au chalumeau, lorsqu'on fond avec eux du sel de phosphore trempé dans une dissolu-

---

(1) $MnO_2 + 2ClH = MnCl + 2HO + Cl$.

(2) $3CrO_3 + 3ClH = 2CrO_3, CrCl_3 + 3HO$.

tion saturée d'oxyde de cuivre, et qu'on dirige la flamme sur le mélange ; le verre qui en résulte s'entoure alors d'une flamme bleue.

(B) *Acide hydrobrômique ou brômhydrique* (BrH). — L'acide hydrobromique et les brômures ont des propriétés analogues à celles des chlorures correspondants. Les brômures solubles forment, avec les nitrates d'argent et de protoxyde de mercure, un précipité d'un *blanc-jaune*. Le brômure d'argent ($AgBr$) est insoluble dans l'acide nitrique, et difficile à dissoudre dans l'ammoniaque. Les sels de plomb donnent lieu à un précipité *blanc* de brômure de plomb ($PbBr$), qui est insoluble dans l'eau, ce qui le fait distinguer du chlorure de plomb. — Le chlore, les hypo-chlorites, l'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique, éliminent *le brôme* des brômures solubles, et le liquide est coloré en jaune ou en jaune-rouge (1). L'acide sulfurique *étendu d'eau* met, au contraire, de l'acide

(1) P. ex.: $KBr + Cl = KCl + Br$. — $KBr + 2\,SO_3 = KO, SO_3 + SO_2 + Br$. — $3\,KBr + 4\,NO_5 = 3\,(KO,NO_5) + NO_2 + 3\,Br$.

hydrobrômique en liberté. — Le brôme libre est soluble dans l'éther. Il colore en jaune-orange la dissolution d'amidon préparée dans l'eau bouillante (l'empois); aussi découvre-t-on facilement la présence des moindres quantités de brômures (même en présence d'un chlorure), en opérant de la manière suivante : on ajoute de l'eau de chlore au liquide qu'on veut examiner (ou bien on y fait passer un courant de chlore gazeux), ensuite on y introduit de l'éther; on décante celui-ci au moyen d'une pipette; on agite alors l'éther, qui retient le brôme, avec une dissolution de potasse, laquelle s'empare du brôme (en formant du brômure de potassium et du brômate de potasse). On évapore jusqu'à siccité la dissolution de potasse; on maintient le résidu en fusion pendant quelque temps (dans une capsule d'argent), afin de transformer le brômate en brômure; après cela on dissout ce dernier dans un peu d'eau, et on distille dans une petite cornue de verre munie d'un réfrigérant, la solution qu'on a préalablement *sursaturée* d'acide sulfu-

rique et mise en contact avec une faible quantité de bi-oxyde de manganèse. En présence du brôme, il se produit instantanément, par la chaleur, des vapeurs d'un rouge-brun ou d'un rouge-jaune, qui colorent en jaune-orange l'amidon humecté et placé dans un tube qu'on a ajusté à l'appareil.—Les brômures purs, distillés avec un chrômate et de l'acide sulfurique, ne dégagent que du brôme pur, qui se décolore si on y ajoute de l'ammoniaque caustique (ce qui les différencie des chlorures, et fournit le moyen de découvrir ces derniers dans les brômures).—Quand on chauffe, au chalumeau, les brômures avec un globule de sel de phosphore saturé d'oxyde de cuivre, ils se comportent comme les chlorures métalliques; la coloration toutefois est d'une teinte plus verdâtre.

(c) *Acides hydriodiques ou iodhydriques* (JH).—L'acide hydriodique et les iodures métalliques ont, par leurs propriétés chimiques, beaucoup d'analogie avec les brômures et les chlorures correspondants. Leurs dissolutions donnent lieu

aux précipités suivants : avec le nitrate d'argent, on a un précipité *blanc-jaunâtre*, d'iodure d'argent (Ag J), qui est insoluble dans l'acide nitrique, et *insoluble* aussi ou du moins difficilement soluble dans l'ammoniaque; avec le proto-nitrate de mercure on obtient un précipité *vert-jaune ;* avec le nitrate de mercure un précipité *rouge-pourpre ;* avec les proto-sels de cuivre on a un précipité d'un *blanc sale* (avec un mélange d'une partie de proto-sulfate de cuivre et de 2 1/4 parties de proto-sulfate de fer; ou bien encore avec un mélange d'acide sulfureux et d'un sel de bi-oxyde de cuivre, on obtient un résultat semblable, pourvu qu'il y ait présence de protoxyde de cuivre).—Les sels de plomb déterminent, dans les dissolutions d'iodures peu étendues, des précipités d'un *jaune-orangé*. Les sels de bismuth donnent un précipité *brun*, et une *dissolution d'oxyde de palladium* un précipité *noir*, même lorsque les dissolutions sont très étendues. Tous ces précipités sont des iodures correspondant aux oxydes que l'on a employés.—Les iodures

se comportent comme les brômures avec le chlore, l'acide sulfurique concentré et le peroxyde de manganèse, de même qu'avec l'acide nitrique ; l'*iode* est éliminé, et, selon sa quantité, ou il est précipité sous forme de poudre *noire*, ou il reste en dissolution dans le liquide en colorant celui-ci d'un *brun-jaune*, ou bien encore il est volatilisé par la chaleur en vapeurs *violettes* qui sont caractéristiques. Lorsque l'iode mis à nu par un des procédés que nous venons d'indiquer, est mis en contact avec de la *fécule amylacée*, il en résulte une coloration d'un beau bleu, qui prend une teinte violette ou rose s'il n'y avait dans la liqueur que de très faibles traces d'iode.—On prend, pour cette réaction, une dissolution d'empois étendue que l'on ajoute au liquide qu'on veut examiner, on élimine ensuite l'iode en ajoutant avec précaution de l'eau de chlore, de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique. Si l'on ajoute trop de chlore, il y a formation de chlorure d'iode, et la coloration en bleu n'a pas lieu. La même chose arrive avec l'acide nitrique en pré-

sence simultanée d'une grande quantité de chlorure. On sépare l'iode de ses combinaisons, quand il s'y trouve à l'état sec, au moyen de l'acide sulfurique, dans un flacon bouché à l'émeri. Pour s'assurer de sa présence, on met un morceau de papier imprégné de colle d'amidon entre le col et le bouchondu flacon ; s'il y a de l'iode dans la combinaison, le papier, après quelques heures, se colore en bleu. —Les iodures métalliques communiquent une belle couleur verte à la flamme du chalumeau lorsqu'on l'y soumet avec un globule de sel de phosphore saturé d'oxyde de cuivre.

(D) *Acide hydro-fluorique ou fluorhydrique*(FH). —L'acide hydro-fluorique est un liquide extrêmement volatil, très fumant à l'air, d'une odeur fort piquante, et dont les vapeurs agissent d'une manière délétère sur les organes de la respiration. Il se mêle à l'eau en dégageant beaucoup de calorique. Les fluorures métalliques sont tantôt solubles dans l'eau (tels sont ceux de potassium, de sodium, d'ammonium, d'étain et d'argent), tantôt ils

sont extrêmement peu solubles ou tout à fait insolubles (comme les fluorures de plomb, de cadmium et de zinc, et les combinaisons du fluor avec les métaux des terres alcalines). — Les sels de chaux déterminent, dans les fluorures solubles, un précipité presque transparent, gélatineux, de fluorure de calcium ($Ca\,F$), qui devient très sensible si l'on ajoute de l'ammoniaque, et qui ne se dissout que difficilement dans l'acide hydrochlorique et dans l'acide nitrique. Le nitrate d'argent ne donne pas de précipité avec les fluorures solubles. L'acide sulfurique concentré décompose, à chaud, presque tous les fluorures, avec dégagement de l'acide hydro-fluorique. Si l'acide hydro-fluorique, ainsi mis à nu, rencontre de la silice (par exemple dans le verre), il se décompose alors avec celle-ci en fluorure de silicium et en eau (1). C'est sur cette réaction, c'est-à-dire sur cette action corrosive que le fluor exerce sur le verre, qu'est fondé le moyen de découvrir sa présence. On met dans un

(1) $Si\,O_3 + 2\,Fl\,H = Si\,F_2 + 2\,HO$.

creuset de platine la combinaison fluorique à l'état de poudre fine, on verse pardessus de l'acide sulfurique concentré, on couvre le creuset d'une plaque de verre recouverte d'un enduit de cire, sur lequel on a gravé quelques traits, et l'on chauffe doucement. Quand on enlève ensuite la cire, les parties du verre qui étaient restées à découvert se montrent alors corrodées. Si le fluor se trouvait en faible quantité, les traces de corrosion ne deviennent visibles qu'autant qu'on nettoie bien le verre, et qu'on souffle pardessus. Si, outre le fluor, la combinaison contient de la silice, il se dégage du fluorure de silicium gazeux lorsqu'on chauffe avec de l'acide sulfurique ; ce gaz n'attaque pas le verre, mais avec l'eau celui-ci se décompose en silice, laquelle se dépose sous forme gélatineuse, et en acide hydrofluo-silicique (1). On se sert de cette réaction pour démontrer la présence du fluor dans les minerais silicifères. Pour cela on réduit le minerai en poudre fine (s'il

(1) $3\,SiF_2 + 6\,HO = 2\,(SiO_2, 3\,HF) + SiO_2$.

ne contient pas de silice on y ajoute du verre ou du quartz en poudre), et on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré dans un petit matras de verre exempt d'humidité; on fait passer le gaz à travers un tube humecté intérieurement; les parois intérieures de celui-ci se couvrent alors d'une couche blanche provenant de la silice éliminée. — Les fluorures insolubles sont décomposés quand on les calcine avec un carbonate alcalin, et il y a formation de fluorures solubles. Si l'on sature ces fluorures avec précaution au moyen de l'acide chlorhydrique, et qu'on ajoute du chlorure de calcium et de l'ammoniaque, il y a précipitation complète du fluor à l'état de fluorure de calcium. Si la combinaison contenait de l'acide phosphorique, il y aura du phosphate de chaux mélangé avec le précipité.

Lorsqu'on chauffe, au chalumeau, un fluorure seul, dans un tube de verre ouvert des deux bouts, ou si on le mêle avec du bi-sulfate de potasse dans un tube à épreuve, il se fait un dégagement d'acide hydro-fluorique facilement re-

connaissable en ce qu'il dépolit le verre.

(E) *Acide hydrocyanique ou cyanhydrique* (Cy H).— L'acide hydrocyanique anhydre est incolore, très liquide, inflammable, d'une odeur particulière et étourdissante. Sa dissolution aqueuse étendue a le goût de l'amande amère. Il se mêle à l'eau, à l'alcool, à l'éther, en toutes proportions. A l'état de pureté parfaite, il se décompose en ammoniaque et en une masse brune-noire; et, au moyen des acides minéraux concentrés, en ammoniaque et en acide formique.

Les combinaisons qui résultent du cyanogène (carbure de nitrogène) avec les métaux des alcalis et des terres alcalines, sont solubles dans l'eau. Les dissolutions ont une réaction alcaline, et sont décomposées par les acides les plus faibles, avec élimination d'acide prussique. Si l'on fait bouillir la dissolution avec un excès d'alcali, il y a formation d'ammoniaque et d'acide formique. A l'abri du contact de l'air, les cyanures de potassium et de sodium supportent la chaleur rouge sans se

décomposer; au contact de l'air, ou en présence d'oxydes métalliques, il se produit des cyanates.—Les autres cyanures (à peu d'exception près, celle du cyanure de mercure par exemple), sont insolubles dans l'eau. Chauffés au rouge, ils se décomposent, soit en métal et en cyanogène cyanure de mercure), soit en cyanogène et en un cyanure moins cyanuré (cyanure d'argent), soit encore en azote et en carbures métalliques ou en paracyanures. La plupart des cyanures des métaux denses et surtout ceux des métaux précieux, ne sont pas décomposés par les acides étendus d'eau; mais ils se décomposent presque tous avec l'acide hydrochlorique et l'acide hydrosulfurique, en dégageant de l'acide hydrocyanique.

Le nitrate d'argent détermine, dans les dissolutions de l'acide hydrocyanique et dans celles des cyanures solubles, un précipité blanc, caillebotté, de cyanure d'argent (*AgCy*), lequel est insoluble dans l'acide nitrique étendu d'eau, mais soluble dans l'acide nitrique concentré, ainsi que dans l'ammoniaque et dans le

cyanure de potassium. Humecté avec de l'acide hydrochlorique concentré, ce cyanure d'argent exhale l'odeur de l'acide prussique. Le proto-nitrate de mercure détermine, dans les dissolutions de l'acide hydrocyanique, un précipité gris, provenant de la réduction du protoxyde de mercure; le liquide contient alors du bi-cyanure de mercure (1). Une dissolution de sulfate de cuivre contenant de l'acide sulfureux, produit un précipité blanc de cyanure de cuivre. Les liquides qui contiennent de l'acide hydrocyanique dissolvent le bi-oxyde de mercure, en formant du bi-cyanure de mercure, qui n'est pas précipité par les alcalis. S'il y a, en même temps, présence d'acide hydrochlorique, l'ammoniaque détermine alors la précipitation d'une masse blanche. Lorsqu'on mêle un alcali caustique à un liquide contenant de l'acide hydro-cyanique, et qu'on y ajoute ensuite un sel composé d'un mélange de protoxyde et de peroxyde de fer (une dissolution de proto-sulfate de

---

(1) $Cy\,Hg_2O = Hg\,Cy + Hg + HO.$

fer qui s'est oxydé à l'air), il se produit un précipité d'un bleu-vert sale, qui prend une teinte de bleu pur si l'on y ajoute de l'acide hydrochlorique en quantité suffisante pour redissoudre l'excès du protoxyde et le peroxyde de fer qui ont été précipités.

Les cyanures des métaux alcalins produisent, avec les autres cyanures, des combinaisons qui sont, pour la plupart, solubles dans l'eau, et qui ne sont décomposées ni par les alcalis caustiques, ni par les carbonates alcalins. Les cyanures de fer, de cobalt, de manganèse et de chrôme, se combinent, dans ce cas, avec le cyanogène des métaux alcalins, en formant des radicaux particuliers, dans lesquels, en suivant la marche ordinaire, on ne peut pas reconnaître le métal proprement dit (pas même au moyen de l'hydrosulfate d'ammoniaque). Lorsqu'on chauffe ces cyanures avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, il en résulte un dégagement d'acide hydrocyanique; mais si l'acide est concentré, il se dégage de l'oxyde de carbone. Si on les calcine seuls ou mêlés avec un car-

bonate alcalin, ils sont décomposés; le métal est éliminé, et il y a formation de cyanure soluble. On reconnaît, par la voie humide, les cyanures solubles formés d'un ferro-cyanure ou d'un ferri-cyanure, à leur manière de se comporter avec les sels de fer et de cuivre (*V.* pages 46, 50 et 70).

B. — *Oxacides des corps halogènes.*

(A) *Oxacides du chlore.* — *Acide perchlorique* ($Cl\,O_7$); *acide chlorique* ($Cl\,O_5$), et *acide hypo-chloreux* ($Cl\,O$).—Les *per-chlorates* sont solubles dans l'eau; celui de potasse l'est difficilement. Leurs dissolutions ne détruisent pas les couleurs végétales; elles ne sont décomposées ni par les acides ni par les agents réductifs; elles ne donnent par conséquent pas de coloration jaune au liquide, ni au moyen de l'acide sulfurique, ni par l'acide hydrochlorique. A la chaleur rouge, ils se comportent comme les chlorates.

Les *chlorates* sont tous solubles dans l'eau. Leurs dissolutions ne possèdent pas la propriété décolorante; mais, au moyen

des acides, elles sont facilement décomposées, et le liquide se colore en jaune ou en jaune-brun, à cause du chlore ou de l'acide hypo-chlorique qui a été mis en liberté. Chauffés avec de l'acide sulfurique, les chlorates décolorent la teinture d'indigo, et, à froid, celle aussi du tournesol.

A la chaleur rouge, les chlorates se décomposent, tout en dégageant de l'oxygène. Les chlorates alcalins fixes donnent, pour résidu, du chlorure métallique pur. La plupart des autres donnent un résidu d'oxyde, et l'oxygène qui se dégage est alors accompagné de chlore. Chauffés avec des corps combustibles, tels que le charbon, le soufre, le phosphore, les cyanures, etc, ils détonnent fortement.

Tous les *hypo-chlorites* que l'on connaît jusqu'à présent, sont solubles dans l'eau; ils ont une saveur astringente et caustique; leur odeur rappelle faiblement celle du chlore. Aux rayons du soleil, ou en les chauffant, ils se décomposent d'eux-mêmes en chlorures et en chlorates, et ordinairement avec dégagement d'oxygène. Ils détruisent les couleurs végétales, mais

plus facilement encore si l'on ajoute un acide. Les acides n'en dégagent que du chlore. Les hypo-chlorites produisent : dans les proto-sels de manganèse, un précipité brun-noir de peroxyde de manganèse hydraté ; dans les sels de plomb, d'abord un précipité blanc de chlorure de plomb, ensuite un précipité brun de peroxyde de plomb. Leurs dissolutions se comportent, en général, comme des oxydants puissants.

(B) *Oxacides du brôme, de l'iode et du cyanogène.* — *Acide brômique* ($Br\,O_5$) ; *acide per-iodique* (IO_7) ; *acide iodique* (IO_5) ; *acide cyanique* ($Cy\,O$). — La plupart des *brômates* se dissolvent dans l'eau. Si on les chauffe seuls, ou accompagnés de corps combustibles, ils se comportent comme les chlorates. Les oxacides les décomposent en dégageant de l'oxygène et du brôme. L'acide hydrochlorique les décompose en donnant lieu à un chlorure et à du chlorure de brôme. Leur dissolution aqueuse est décomposée par l'acide hydrosulfurique, et il y a précipitation

de soufre. Avec l'acide sulfureux c'est le brôme qui est éliminé ; dans les deux cas, il se produit de l'acide sulfurique. Les proto-sels de mercure donnent lieu à des précipités d'un jaune clair, solubles dans l'acide nitrique. Le nitrate d'argent produit un précipité blanc, très soluble dans l'ammoniaque, et fort peu soluble dans l'acide nitrique étendu d'eau.

Les *per-iodates* sont, pour la plupart, difficilement solubles dans l'eau, mais très solubles dans l'acide nitrique. Le per-iodate d'argent est d'un jaune clair, et, en le chauffant avec de l'eau, il devient d'un rouge-noir.

Les *iodates* sont, en général, peu solubles ou insolubles dans l'eau ; les sels alcalins avec un équivalent d'acide y sont solubles. Les dissolutions étendues d'eau, traitées par les sels de plomb et d'argent, donnent lieu à des précipités blancs. Celui obtenu par les sels d'argent se dissout facilement par l'ammoniaque, mais il est peu soluble dans l'acide nitrique. Les iodates et les per-iodates se comportent, à la chaleur, d'une manière analogue à celle

des chlorates. Ils sont décomposés par une dissolution d'acide sulfureux, ou bien par le proto-chlorure d'étain, en mettant à nu l'iode, et en formant de l'acide sulfurique ou de l'oxyde d'étain. Lorsqu'on ajoute une dissolution d'amidon, il se produit de l'iodure d'amidon qui est de couleur bleue. Traités par l'acide hydro-sulfurique, ils se décomposent en soufre, qui se dépose, en acide hydriodique, en eau et en un sulfate.

Les *cyanates* sont, pour la plupart, très solubles dans l'eau. Les acides puissants les décomposent tous avec effervescence; il y a dégagement d'acide carbonique avec une odeur particulière et pénétrante, provenant de l'acide cyanique qui l'accompagne et qui a échappé à la décomposition. A la suite de celle-ci la liqueur contient un sel ammoniacal. A la chaleur rouge les cyanates alcalins ne sont pas décomposés.

(6) *Acide borique* ($Bo\,O_3$).—La dissolution aqueuse de cet acide cristallise en

paillettes qui contiennent de l'eau de cristallisation, mais qui, à la chaleur rouge, se fondent en une masse vitreuse en perdant cette eau. L'acide borique pur est inaltérable par la chaleur. Quand on évapore la dissolution aqueuse, ou alcoolique, de l'acide borique, les vapeurs du dissolvant en emportent une partie. Les borates alcalins sont très solubles dans l'eau ; les autres y sont difficilement solubles ; il n'y en a aucun qui y soit insoluble. Ceux qui y sont difficilement solubles, sont très solubles dans les sels ammoniacaux et dans les acides. Lorsque la dissolution de l'acide borique n'est pas trop étendue, les acides y déterminent la précipitation de l'acide borique sous une forme feuilletée. Si l'on chauffe un borate avec de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool, et qu'on mette le feu à ce dernier, l'acide borique en dissolution est entraîné par les vapeurs de l'alcool, et communique à la flamme une couleur verte. Quand on chauffe au rouge, au moyen du chalumeau, un mélange de bi-sulfate de potasse et d'un borate, placé sur un fil de platine, la

flamme qui en résulte est, de même, colorée en vert. Par l'action de la chaleur, les borates se boursouflent ordinairement beaucoup, et fondent en verres transparents, dans lesquels divers oxydes métalliques sont solubles en offrant des couleurs variées.

(7) *Acide silicique* ($Si\,O_2$). — L'acide silicique se trouve, dans la nature, à l'état cristallisé et à l'état amorphe. L'acide silicique obtenu par des moyens artificiels est toujours amorphe, et se présente sous forme d'une poudre blanche, insipide, qui, par l'ébullition avec les alcalis caustiques et les carbonates alcalins, se dissout bien plus facilement que l'acide cristallisé réduit en poudre fine.

L'acide silicique se combine avec les bases (pour former les silicates), dans les proportions les plus variées. Tous les silicates sont insolubles dans l'eau, à l'exception de ceux formés avec les alcalis fixes. Il y a des silicates qui peuvent être décomposés par les acides avec précipitation de l'acide silicique, savoir : les silicates

avec excès de base et les silicates hydratés, les zéolithes. La forme sous laquelle l'acide silicique est précipité, diffère selon la force et la quantité de l'acide qu'on emploie pour la décomposition. En sursaturant avec l'acide hydrochlorique la dissolution aqueuse étendue d'un silicate alcalin, on n'aperçoit aucune séparation sensible d'acide silicique; celui-ci reste dans le liquide à l'état de modification soluble. Si l'on fait évaporer cette dissolution jusqu'à un certain point, ou bien si l'on ajoute de l'acide à la dissolution un peu concentrée du silicate alcalin, il se produit un précipité d'acide silicique sous forme de poudre floconneuse, ou dans un état gélatineux qui, par la dessiccation, se transforme en une poudre blanche et douce au toucher. Celle-ci est alors insoluble dans tous les acides, à l'exception de l'acide hydrofluorique; c'est là ce qu'on appelle la modification insoluble de l'acide silicique.

Il y a un autre genre de silicates qui ne sont point décomposés, ou qui ne le sont que partiellement par les acides. Mais on

peut les rendre susceptibles de *désagrégation*, c'est-à-dire d'être décomposés par les acides, en les calcinant avec une quantité triple ou quadruple d'un alcali caustique ou d'un carbonate alcalin, ce qui donne naissance à un silicate avec excès de base. Celui-ci contient alors l'acide silicique à l'état de modification soluble. L'on opère cette désagrégation au moyen de la baryte hydratée lorsqu'on veut s'assurer de la présence des bases alcalines (de la potasse, de la soude), dans le silicate. — Tous les silicates sont complétement décomposés par l'acide hydrofluorique, ou, ce qui revient au même, par un mélange de spath-fluor et d'acide sulfurique concentré; tout l'acide silicique se sépare alors à l'état de fluorure de silicium gazeux.

Lorsqu'on rend presque neutres les dissolutions étendues des silicates alcalins, au moyen d'un acide minéral (de l'acide nitrique, par exemple), la plupart des sels métalliques, les sels des terres alcalines, et ceux de l'ammoniaque, donnent lieu à des précipités. De là résulte,

pour l'examen des autres substances du silicate, la nécessité de séparer, par l'évaporation, l'acide silicique, c'est-à-dire d'opérer la transformation de la modification soluble en modification insoluble. En traitant ensuite par un acide toute la masse desséchée, tous les oxydes basiques sont dissous, et l'acide silicique reste.

L'acide silicique amorphe et pur se dissout complétement quand on le fait bouillir dans les dissolutions aqueuses des alcalis fixes, ou dans celles des carbonates alcalins. Fondu, au chalumeau, avec du carbonate de soude (qui ne soit pas trop en excès), il donne un verre limpide, et l'acide carbonique se dégage avec effervescence. L'acide silicique est très peu soluble dans le sel de phosphore en fusion ; il nage en majeure partie dans le globule fondu, sous une forme boursouflée (1). Le verre que l'on obtient avec

(1) Littéralement : sous forme de *squelette siliceux* Kieselskelett).

l'acide silicique pur, étant refroidi, est toujours incolore; mais il est trouble ou transparent, selon qu'il y a plus ou moins d'acide silicique. C'est à l'aide de cette propriété que l'on découvre facilement, au chalumeau, la présence de l'acide silicique.

L'*acide titanique* et l'*acide tantalique*, considérés seuls ou dans leurs combinaisons, possèdent des propriétés semblables à celles de l'acide silicique. On les sépare de ce dernier au moyen de l'acide hydrofluorique, qui ne les volatilise pas. On fond un mélange d'acide titanique et d'acide silicique avec un carbonate alcalin, on le traite d'abord par l'eau, et ensuite le résidu, à froid, par l'acide hydrochlorique concentré. La dissolution dans l'acide hydrochlorique, traitée par l'ammoniaque, donne lieu à un précipité qui est un mélange d'acide titanique et d'acide silicique. Après une faible dessiccation de ce mélange, l'acide hydrochlorique n'en dissout plus que l'acide titanique.

(8) *Acide carbonique* (CO_2). — L'acide car-

bonique est gazeux sous la pression atmosphérique ordinaire. Il n'est pas inflammable et possède une odeur faiblement piquante. Ce gaz, étant 1 fois 1/2 plus pesant que l'air, peut être facilement transvasé. Tous les carbonates neutres sont insolubles dans l'eau ; les carbonates alcalins y sont solubles. Ils sont tous décomposés avec effervescence par les acides puissants. En présence d'une quantité suffisante d'acide carbonique libre, les carbonates insolubles sont dissous dans l'eau à l'état de sels acides ; mais il y a précipité si l'on porte l'eau à l'ébullition. *L'eau de chaux, ou l'eau de baryte en excès* précipitent le gaz acide carbonique, ou sa dissolution aqueuse, en un carbonate de chaux ou de baryte blanc, qui se redissout avec effervescence dans l'acide chlorhydrique. Les carbonates chauffés au rouge perdent leur acide carbonique, à l'exception des carbonates alcalins et de quelques carbonates des terres alcalines.

(9) *Acides organiques.*

Pour la plupart des acides organiques

connus jusqu'à présent, il n'existe pas de moyen infaillible pour les reconnaître qualitativement. Toutefois, voici les acides en petit nombre, et qui sont précisément les plus répandus, pour lesquels une reconnaissance qualitative est possible jusqu'à un certain point. Ce sont les acides *oxalique*, *tartrique*, *racémique*, *citrique*, *malique*, *quinique*, *méconique*, *gallique*, *tannique*, *urique*, et les acides *succinique*, *benzoïque*, *acétique* et *formique*.

Les dix premiers de ces acides ne peuvent être volatilisés sans être décomposés. Les autres peuvent être sublimés ou distillés sans éprouver de décomposition. Lorsque l'on calcine, à l'abri du contact de l'air, les sels qui résultent de la combinaison d'un de ces acides avec un alcali ou avec une terre alcaline, ils se décomposent en carbonates, et il y a du charbon mis à nu. Il n'y a que les oxalates qui ne noircissent pas quand on les calcine. Si l'on chauffe, avec l'acide sulfurique concentré, ceux de ces acides qui ne sont pas volatils, ils noircissent, et donnent

lieu à un dégagement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'acide sulfureux. *L'acide oxalique* est aussi décomposé par l'acide sulfurique, mais sans qu'il y ait noircissement, et il se dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Les réactions qui caractérisent ces acides sont les suivantes :

(A) *Acide oxalique* (C_2O_3).—Les oxalates solubles dans l'eau, traités par l'eau de chaux ou par les sels de chaux solubles, et même par une dissolution de sulfate de chaux, donnent un précipité blanc d'oxalate de chaux, insoluble dans l'acide acétique, très soluble, au contraire, dans l'acide hydrochlorique et dans l'acide nitrique. Les oxalates dissous dans les acides donnent le même précipité, pourvu qu'on y ait ajouté d'avance une quantité suffisante d'acétate d'ammoniaque.

(B) *Acide tartrique* ($C_8H_4O_{10}$). — L'acide tartrique, ainsi que ses sels, répandent une odeur particulière, quand on les

chauffe très fortement. Les dissolutions aqueuses de l'acide tartrique et des tartrates, sont précipitées par *l'eau de chaux* quand on ajoute celle-ci en excès ; le précipité est blanc. En faisant réagir avec les tartrates, du chlorure de calcium, on obtient ce même précipité blanc, lequel se dissout facilement dans les sels ammoniacaux, ainsi que dans une dissolution froide de potasse. Si l'on fait bouillir cette dernière dissolution, elle devient trouble et gélatineuse; mais elle s'éclaircit de nouveau par le refroidissement.

(c) *Acide racémique* ($C_4 H_2 O_5$). — Cet acide ne se distingue des précédents que par l'insolubilité de sa combinaison avec la chaux, dans les sels ammoniacaux, ainsi que dans un excès d'acide racémique ou d'acide tartrique.

(d) *Acide citrique* ($C_{12} H_3 O_{11}$).—Les dissolutions aqueuses de l'acide citrique et de ses sels, ne donnent pas de précipité lorsqu'on les traite, *à froid*, avec l'eau de chaux ou des sels de chaux. Mais si l'on fait bouillir le liquide, et que celui-ci soit neutre,

ou qu'il contienne un excès d'eau de chaux ou d'ammoniaque libre, il se produit un précipité blanc de citrate de chaux, qui est insoluble dans la potasse, mais soluble dans les sels ammoniacaux et dans les acides libres.

(E) *Acide malique* ($C_8 H_4 O_8$). — Chauffé dans un tube à épreuve, cet acide se décompose en donnant un sublimé d'acide maléique, et laisse pour résidu de l'acide fumarique. Sa dissolution aqueuse, et celles de ses sels, traitées par une dissolution d'acétate de plomb, donnent un précipité blanc de malate de plomb, qui devient peu à peu cristallin dans la liqueur, et qui, lorsqu'il n'est pas mélangé avec un autre sel insoluble, fond en une masse transparente lorsqu'on porte le liquide à l'ébullition. L'eau de chaux ne donne de précipité, avec l'acide malique, ni à froid, ni à la température de l'ébullition du liquide.

(F) *Acide quinique* ($C_7 H_4 O_4$).—On peut découvrir de très petites quantités de cet acide en le transformant en quinoïle

(*chinon*) au moyen du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. Après avoir concentré, par l'évaporation, la dissolution de l'acide, on la met dans une cornue avec la moitié de son poids d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, et l'on distille. En présence de l'acide quinique, la première portion qu'on obtient par la distillation est jaune, ou bien il se forme des cristaux jaunes dont la dissolution, traitée par l'ammoniaque, devient d'un brun noir, et d'un vert clair si on les traite par une dissolution de chlore.

(G) *Acide méconique* ($C_{14}HO_{11}$).—Les dissolutions de cet acide et de ses sels sont colorées en rouge de sang par les sels du peroxyde de fer. L'acide hydrochlorique, dans les dissolutions des sels, donne lieu à un précipité d'acide méconique, nacré, peu soluble, qui, dans une dissolution de potasse, se décompose, par l'ébullition, en oxalate, en carbonate de potasse et en une substance d'un rouge-brun foncé.

(H) *Acide tannique* ($C_{18}H_5O_9$).—Cet acide

est précipité de ses dissolutions par les acides minéraux, sous une forme pâteuse. Il donne également des précipités au moyen d'une dissolution étendue d'amidon, ou d'une dissolution de gélatine ou de blanc d'œuf. On précipite complétement l'acide tannique de sa dissolution en y faisant tremper un morceau de peau animale. Les sels à base de peroxyde de fer déterminent, dans les dissolutions de l'acide tannique et de ses sels, un précipité d'un bleu-noir foncé. La même réaction se manifeste avec les sels de protoxyde de fer quand on expose la liqueur à l'air.

(1) *Acide gallique* (C_7HO_3).—Les dissolutions de cet acide ne donnent lieu à *aucun* précipité avec la dissolution de gélatine, ni avec la peau animale. Cette propriété sert à le distinguer et à le séparer de l'acide précédent. La dissolution *alcaline* de l'acide gallique, exposée à l'air, se colore peu à peu en jaune, en vert, en rouge, et devient enfin d'un brun-noir. Traitées par les sels du peroxyde de fer, les dissolutions de l'acide gallique donnent un

précipité bleu foncé, tandis qu'une dissolution d'oxyde ferroso-ferrique donne lieu à un précipité noir.

(K) *Acide urique* ($C_{10}H_4N_4O_6$).—Les dissolutions des urates, traitées par les acides, donnent un précipité blanc d'acide urique sous forme de poudre cristalline. Lorsqu'on évapore la dissolution de cet acide dans l'acide nitrique, et qu'on la sursature d'ammoniaque, il se produit une belle couleur rouge pourpre. Si on le fait fondre avec les alcalis hydratés, il se produit de l'ammoniaque, et, en modérant la chaleur, on obtient un résidu de cyanure de potassium et de cyanate de potasse, lequel est facile à reconnaître.

(L) *Acide succinique* ($C_4H_2O_3$).—Les sels de cet acide sont presque tous solubles dans l'eau. Les dissolutions parfaitement neutres, traitées par les sels du peroxyde de fer, donnent lieu à un précipité volumineux, d'un brun rouge, très soluble dans les acides, et qui devient plus foncé en présence de l'ammoniaque libre, qui lui enlève de l'acide succinique. En ajoutant

de l'alcool et de l'ammoniaque aux dissolutions de l'acide succinique, on peut alors précipiter celles-ci au moyen du chlorure de barium.

(M) *Acide benzoïque* ($C_{14}H_5O_3$).—Cet acide est moins soluble dans l'eau que le précédent. Les acides puissants le précipitent par conséquent des dissolutions de ses sels peu étendues. Le précipité est sous forme de poudre blanche cristalline. Il se comporte avec le deuto-chlorure de fer, absolument de la même manière que l'acide succinique ; seulement, le précipité n'est pas d'un rouge brun, mais d'un jaune isabelle.— Les deux acides chauffés répandent des vapeurs qui provoquent fortement la toux.

(N) *Acide acétique* ($C_4 H_3 O_3$).—Tous les acétates sont solubles dans l'eau ; toutefois l'acétate d'argent et celui de protoxyde de mercure y sont difficilement solubles. Soumis à l'action de la chaleur, la plupart des acétates répandent de l'acétone qui est inflammable, et dont l'odeur

est caractéristique. Les dissolutions des acétates colorent les sels du peroxyde de fer en rouge de sang. Chauffés avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, les acétates produisent l'éther acétique, facile à reconnaître à son odeur. Lorsqu'on fait digérer de l'oxyde de plomb en excès dans une dissolution d'acide acétique libre, on obtient une liqueur dont la réaction est alcaline, propriété que ne possède pas l'acide suivant.

Pour la réaction relative à la formation de l'oxyde de cacodyle, *voyez* page 101.

(o) *Acide formique* (C_2HO_3).—L'acide formique, à l'état libre, de même que dans les sels qu'il forme, est facile à reconnaître par la propriété qu'il a de réduire les oxydes des métaux précieux, avec dégagement d'acide carbonique. On opère cette réduction en faisant chauffer la dissolution avec le nitrate d'argent, ou avec le proto-nitrate de mercure, ou même avec le bi-oxyde de mercure, réduits en poudre fine. De cette manière l'acide formique

peut être complétement isolé d'un liquide. L'acide acétique n'est pas décomposé par cette réaction. Traités par le deuto-chlorure de mercure (sublimé corrosif), et sous l'influence d'une chaleur modérée, les formiates donnent d'abord un précipité de proto-chlorure de mercure, et ensuite du mercure métallique. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide formique, ainsi que ses sels, se décomposent avec dégagement d'oxyde de carbone pur.

TROISIÈME PARTIE.

MARCHE A SUIVRE

POUR L'ANALYSE QUALITATIVE.

1. *Essais préliminaires sur les corps solides; leur transformation en état liquide.*

Lorsqu'il s'agit de faire l'analyse qualitative d'un corps solide, le premier soin du chimiste est de se procurer quelques données sur sa nature par l'examen attentif de ses propriétés physiques. Ces données s'obtiennent au moyen de quelques essais par la *voie sèche*, qui doivent nécessairement précéder l'analyse par la *voie humide*. En effet, c'est par le premier des deux moyens que nous découvrons non-seulement les propriétés physiques d'un corps (telles que la forme, la couleur, l'éclat, le poids spécifique, etc.), mais encore quelles sont *les propriétés de ce même corps à une température élevée*, soit avec ou

sans le contact de l'air, soit en présence d'autres combinaisons chimiques, qui déterminent le plus souvent une décomposition, et quelquefois une simple dissolution. Cet examen préliminaire se réduit au petit nombre d'essais suivants, qui, dans les mains d'un opérateur exercé, peuvent toujours donner un résultat concluant :

1° Chauffer, au moyen d'une lampe à alcool, le corps seul sur une *feuille de platine* (dans une petite cuiller de fer, ou une capsule de porcelaine), ou bien dans un *tube à réactif bien desséché.*

2° Calciner le corps seul au moyen de la flamme du chalumeau, dans un tube de verre ouvert par les deux bouts, et qu'on tient dans une position inclinée.

3° Soumettre à l'action des différentes flammes du chalumeau, le corps placé *sur un morceau de charbon*, en employant ce corps tantôt *seul*, tantôt avec du *carbonate de soude*, ou un mélange fait de *cyanure de potassium* et de *carbonate de soude*. On le traite encore avec du *sel de phosphore* sur un fil de platine.

4° Chauffer dans un tube à épreuve avec un peu d'*acide sulfurique concentré*.

5° Traiter successivement le corps réduit à l'état de poudre fine, au moyen de différents *dissolvants* (eau, acide hydrochlorique, acide nitrique, acide nitro-hydro-chlorique).

6° Calciner les corps qui sont insolubles dans les acides, avec trois à quatre fois leurs poids de *carbonate d'alcali*, de *baryte hydratée*, de *bi-sulfate de potasse*, d'*un mélange de nitre et de carbonate alcalin;* ou bien le chauffer dans du *chlore gazeux*.

Dans ces essais préliminaires, on ne doit jamais employer tout le corps dont on peut disposer, mais seulement une petite portion; et l'on juge, d'après les résultats obtenus, à quelle opération ultérieure il faut soumettre la portion qui reste pour l'amener à l'état liquide.

Le premier essai, qui consiste à chauffer le corps sur une feuille de platine ou dans un tube à épreuve, nous apprend si le corps est *complétement volatil*, ou *s'il ne*

l'est qu'en partie, ou bien *s'il ne l'est pas du tout.* Il nous apprend, en même temps, s'il y a *fusion, changement de couleur,* ou *décomposition* en d'autres produits. On voit ensuite si le corps solide, ou bien ses parties volatiles sont inflammables, et si ces dernières se volatilisent à l'état de gaz permanents, ou de vapeurs se condensant à l'état liquide, ou se sublimant à l'état solide, etc.

Dans la calcination de la plupart des minéraux et de beaucoup de combinaisons chimiques, il se dégage de la vapeur d'eau qui va se condenser sous forme de gouttelettes, ou de couche légère, dans la partie supérieure du tube. Dans ce cas, on ne doit jamais négliger d'essayer, au moyen du papier de tournesol, si cette eau a une réaction acide ou alcaline. Les combinaisons de l'*ammoniaque*, celles du *mercure*, plusieurs *sulfures* et *séléniures*, et *quelques oxydes*, surtout ceux de l'*arsenic*, sont des corps *complétement volatils*, et, selon la nature de leurs composés, il y a décomposition ou non décomposition.

Lorsqu'un corps solide noircit par l'action de la chaleur (c'est-à-dire lorsqu'il y a du carbone mis à nu), on est alors certain de la présence d'un corps organique. Il n'y a que les oxalates qui se décomposent sans noircir. Toutes les substances organiques, sans exception, qui ne sont pas combinées avec des substances inorganiques fixes, disparaissent dans une calcination prolongée au contact de l'air. Les sels que les acides organiques forment avec les alcalis et les terres alcalines, laissent, pour résidus, des carbonates, faciles à reconnaître à l'effervescence qui se manifeste quand on les met en contact avec un acide. Mais il faut, avant toute chose, se convaincre que la matière non encore calcinée est exempte d'acide carbonique. Les combinaisons des acides organiques avec les autres oxydes, laissent, pour résidus, ou des oxydes purs, ou du métal réduit. Dans ces cas, on facilite l'analyse des substances inorganiques non volatiles, en détruisant la substance combustible, c'est-à-dire en la calcinant dans un creu-

set ouvert de platine, ou de porcelaine (1).

A la chaleur rouge, quelques oxydes métalliques prennent une couleur différente de celle qu'ils ont à la température ordinaire. Généralement cette couleur devient plus foncée. C'est ainsi que les oxydes de zinc et d'étain, et que l'acide titanique acquièrent une couleur jaune; que les oxydes de plomb, de bismuth, de mercure, deviennent d'une couleur plus foncée, et quelquefois presque noirs.—La plupart des sels inorganiques formés par les alcalis, et, en partie, ceux des terres alcalines (les nitrates, les chlorures, etc.) entrent en fusion par l'action de la chaleur. Les sels hydratés y perdent leur eau de cristallisation; d'autres se boursouflent d'abord fortement (les borates), d'autres décrépitent (le sel de cuisine, etc.)

---

(1) Pour toutes les combinaisons métalliques, et surtout pour celles des métaux qui sont faciles à réduire ou très fusibles, comme, par exemple, celles du plomb, de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain, etc., il faut éviter de se servir de creusets de platine, attendu que, par suite des alliages très fusibles qui se forment, ces creusets sont facilement troués.

ou perdent leur acide avec ou sans décomposition : tels sont les sels de la plupart des terres proprement dites, et ceux des oxydes métalliques combinés avec les *acides carbonique, sulfurique et nitrique*. Il en est de même des sels résultant de la combinaison des alcalis et des terres alcalines, avec les acides *chlorique, bromique, iodique, etc.*

La présence des *sulfures*, ainsi que les combinaisons du *sélénium*, et, dans certains cas, celles de l'*arsenic*, se manifestent par l'odeur que ces corps exhalent lorsqu'on chauffe la substance solide dans un tube ouvert par les deux bouts (cette odeur est due aux acides sulfureux, sélénieux et arsénieux qui se forment). Si, dans cette opération, il se produit un sublimé blanc, infusible, c'est un indice qu'il y a présence, notamment, d'*acide arsénieux* ou d'*oxyde d'antimoine*.

L'*acide tellureux* et l'*oxyde de bismuth* donnent également lieu à des sublimés blancs, mais ceux-là se fondent en formant, le premier, des gouttes incolores ; le dernier, des gouttes brunes ou jaunes.

Plusieurs sulfures (ceux du mercure et de l'arsenic, par exemple), se volatilisent en partie pendant l'opération, sans éprouver de décomposition. Les chlorures de mercure se comportent de la même manière. Toutes les autres combinaisons de ce métal donnent naissance à un sublimé gris, qui, par le frottement, s'amasse facilement en gouttelettes métalliques. Les combinaisons du fluor se reconnaissent aisément, dans cette expérience, en ce qu'elles dépolissent le verre, surtout si elles ont été chauffées en présence du sel de phosphore, ou du bisulfate de potasse.

Lorsqu'un corps de nature saline, calciné sur un charbon, au chalumeau, entre en fusion, c'est une indication de la présence de bases alcalines. Les résidus blancs infusibles annoncent la présence de terres. Les sels des alcalis purs, après la fusion, pénètrent presque tous dans le charbon, ou bien ils se forment en globules. Les métaux dits régules (6),

---

(6) *Régule,* nom impropre des métaux dans leur état métallique.

(Note du traducteur.)

ainsi que leurs sulfures, sont presque tous fusibles dans la flamme du chalumeau ; tandis que beaucoup d'oxydes métalliques y sont, au contraire, infusibles. La plupart des terres, et principalement les oxydes de calcium et de zirconium produisent, dans ces expériences, une lumière très vive. Quand on humecte sur le charbon, avec une dissolution cobaltique, le résidu blanc, infusible, que l'on obtient dans ces cas, et que l'on calcine vivement, la coloration en vert indique la présence de l'oxyde de zinc ; celle en rouge de chair, la présence de la magnésie ; celle en bleu, la présence de l'alumine ; toutefois, la coloration en bleu se produit aussi, quoique d'une manière moins intense, avec les phosphates terreux, de même qu'avec la silice. — Les nitrates, les perchlorates, les chlorates, les brômates et les iodates décrépitent sur un charbon incandescent.

Les combinaisons d'or, d'argent, de cuivre et d'étain, quand on les soumet à la flamme intérieure du chalumeau, avec de la soude, ou avec un mélange de soude

et de cyanure de potassium, donnent des grains métalliques, au lieu d'un enduit. Le fer, le nickel, le cobalt, le platine, ainsi que le tungstène et le molybdène, ne produisent ni enduit, ni grains métalliques. Le bismuth, le plomb et le cadmium forment un enduit jaune ou brun; l'antimoine, le zinc et le tellure en donnent un blanc. L'arsenic se reconnaît facilement à son odeur.—Les sels alcalins, mêlés à la soude, pénètrent dans le charbon; les terres y restent à l'état infusible. L'acide silicique, mêlé avec de la soude, se fond, sur le charbon, de même que sur le fil de platine, en un verre transparent et incolore. L'acide titanique produit un verre opaque d'un gris-blanc. Les combinaisons de manganèse donnent, avec la sóude, dans la flamme extérieure du chalumeau, une masse bleue verdâtre. Lorsque, après la fusion du corps avec la soude dans la flamme intérieure du chalumeau, le résidu que l'on obtient est brun, et que celui-ci, étant placé avec un acide sur une feuille d'argent, dégage de l'acide hydrosulfurique et laisse, en même temps,

une tache brune, c'est qu'il y a, dans la substance, une combinaison de soufre (un sulfure métallique, ou bien un sel contenant un des oxydes du soufre).

Presque tous les oxydes que l'on fait fondre au chalumeau, sur un fil de platine, avec du sel de phosphore, s'y dissolvent en verres soit incolores, soit colorés. La couleur de ces derniers peut varier, selon la nature de la flamme, ou celle de l'oxyde. En général, les oxydes des alcalis et les terres produisent des verres *incolores ;* les oxydes des métaux proprement dits, dont les sels sont colorés, donnent, au contraire, des verres colorés. —L'acide silicique est insoluble, ou presque insoluble, dans le sel de phosphore en fusion, et cette réaction fournit un moyen facile de reconnaître sa présence, soit à l'état pur, soit à l'état de combinaison.

En traitant, à chaud, un corps solide, avec de l'acide sulfurique concentré, on s'aperçoit à l'instant s'il contient, ou non, un acide volatil. Dans presque tous les cas, on peut reconnaître l'acide volatil, ou le produit de sa décomposition, soit à

l'odeur, soit à la couleur du gaz qui se dégage.—Les sulfures dégagent, dans ce cas, de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfureux ; les oxydes inférieurs du soufre dégagent tous de l'acide sulfureux ; les nitrates ou les nitrites, et surtout les premiers, en présence d'un régule, produisent des vapeurs rutilantes d'acide nitreux. Les chlorates dégagent un gaz de couleur jaune ; les brômates, un gaz de couleur brune, ainsi que de l'oxygène ; les chlorures, à peu d'exceptions près, donnent du gaz hydrochlorique ; les brômures dégagent des vapeurs de brôme de couleur brune, et les iodures des vapeurs d'iode de couleur violette, accompagnées d'acide sulfureux. Les fluorures donnent de l'acide hydrofluorique qui corrode le verre ; les cyanures dégagent de l'oxyde de carbone, qui brûle avec une flamme bleue, et, lorsque l'acide sulfurique est un peu étendu, ils dégagent aussi de l'acide hydrocyanique. Les oxalates donnent lieu à un mélange de gaz acide carbonique et d'oxyde de carbone ; les carbonates dégagent de l'acide carbonique pur.—En

présence de la plupart des combinaisons organiques, l'acide sulfurique prend, à chaud, une teinte noire, et alors, outre les oxydes gazeux du carbone, il se dégage encore de l'acide sulfureux, ce qui peut rendre difficile le moyen de reconnaître d'autres acides volatils qui peuvent se trouver présents en même temps. — Les sels des acides non volatils, et qui ne sont pas décomposés par l'acide sulfurique (tels que les acides phosphorique, arsénique, borique, silicique, iodique, etc.), restent indécomposés, ou du moins ne donnent lieu à aucune combinaison volatile.

Lorsque, dans l'examen préliminaire par la voie sèche, on s'est assuré à quelle classe de combinaisons appartient le corps que l'on veut analyser, on tâche de l'amener alors sous la forme la plus convenable pour l'analyse, c'est-à-dire à l'état liquide, en le dissolvant lui-même dans un liquide quelconque. Cette opération doit être précédée d'une autre qui a pour but de faciliter le plus possible la dissolution. Si la nature du corps le permet, il doit

être réduit en *poudre fine*, et quelquefois même *débourbé*. Cette opération est indispensable, surtout avec tous les minerais, et notamment avec les combinaisons *siliciques*, *titaniques* et autres, qui sont difficilement décomposables.

On examine alors, d'abord si le corps est soluble dans l'eau, en *totalité*, ou en *partie*. Dans ce dernier cas, une goutte du liquide qu'on fait évaporer sur une feuille de platine, y laisse une tache très visible; outre cela, on examine la dissolution aqueuse avec du papier à réactif, et l'on voit si la réaction est neutre, acide ou alcaline. Lorsque le corps ne se dissout qu'en partie dans l'eau, il faut examiner séparément la portion dissoute et celle qui ne l'est pas. Si le corps ne se dissout pas dans l'eau, on essaie l'action de l'acide hydrochlorique, soit étendu, soit concentré, et l'on fait attention aux gaz qui se produisent: les carbonates dégagent de l'acide carbonique avec effervescence; les peroxydes dégagent du *chlore*, et beaucoup de sulfures dégagent de l'*acide hydrosulfurique;* plusieurs régules donnent lieu à

un dégagement d'*hydrogène*. Ou l'acide hydrochlorique dissout le corps en totalité, ou bien il laisse un résidu ; dans ce dernier cas, on a ordinairement la séparation complète d'une, ou de plusieurs des parties composantes ; c'est pour cela que l'on doit séparer avec soin, du liquide, le résidu, et examiner celui-ci à part. On cherche pour cela à le rendre soluble par un autre traitement, qui consiste dans les opérations suivantes : si le corps est insoluble dans l'acide hydrochlorique, ou s'il y laisse un résidu, il faut le traiter par l'*acide nitrique* ou par l'*acide nitro-hydrochlorique*. Beaucoup de sulfures, traités par l'acide nitrique, laissent un résidu de *soufre*, qui nage, dans le liquide, sous forme de gouttes jaunes quand on fait durer la réaction pendant quelque temps ; ou bien il reste du sélénium qui se sépare en une masse brune et tenace. On trouve alors dans le liquide, de l'*acide sulfurique* ou *sélénique*, qui s'est nouvellement formé ; si l'on opère sur du sulfure de plomb, il se forme, de plus, du sulfate de plomb. Le sulfure de mercure n'est pas décomposé

par l'acide nitrique, mais il l'est par l'eau régale. Les régules sont presque tous solubles dans l'acide nitrique. L'étain et l'antimoine forment, avec cet acide, des *oxydes blancs* qui sont insolubles dans un excès du dissolvant.

Si le corps n'est soluble dans aucun des acides dont nous venons de parler, c'est qu'il contient ou un *sulfate* (tel que le sulfate de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb), ou un *chlorure*, ou un *bromure*, ou un *iodure* (soit d'argent, de plomb), ou bien un *silicate*, un *titanate*, un *tantalate*, un *tungstate*, ou bien encore un *fluorure*. Il y a même plusieurs *phosphates* et plusieurs *arséniates*, ainsi que certains *oxydes* (tels que l'oxyde d'étain, l'acide antimonique, l'oxyde de chrôme, l'oxyde de fer, etc.), qui sont insolubles dans l'eau régale, ou qui n'y sont, du moins, que difficilement solubles lorsqu'ils ont été préalablement calcinés.—Quelques essais au chalumeau (avec la soude sur le charbon, et avec le sel de phosphore sur un fil de platine), démontrent de suite si l'on a à faire à un *sulfate*, ou à un métal *réductible*,

ou à un *silicate*. Toutes les combinaisons insolubles dans les acides, sont désagrégées quand on les calcine avec les carbonates alcalins, c'est-à-dire qu'elles sont décomposées de manière que les substances qui en font partie sont alors devenues solubles. Les sulfates alcalins terreux sont déjà décomposés, en totalité, ou en partie, quand on les fait bouillir avec une dissolution d'un carbonate alcalin ; le liquide filtré à chaud contient alors l'acide sulfurique, et dans la poudre blanche qu'on obtient, et qui est insoluble dans l'eau, se trouve la base à l'état de carbonate.

Le sulfate de plomb se décompose, par l'hydrosulfate d'ammoniaque, en sulfure noir de plomb et en sulfate d'ammoniaque. Les combinaisons de l'acide silicique (de même que celles des acides titanique et tungstique) doivent être fondues, pendant quelque temps, avec du carbonate de soude et de potasse (ou avec de l'hydrate de baryte lorsqu'on veut les examiner pour s'assurer de la présence des alcalis) ; on traite ensuite la masse fondue par l'acide hydrochlorique étendu

d'eau, on évapore à siccité, et, dans le résidu, qui est insoluble dans l'eau et dans les acides, on cherche à reconnaître la présence ou de l'acide silicique, ou des acides titanique, tungstique, etc. La dissolution dans l'acide chlorhydrique contient toutes les autres substances.

II. *Analyse qualitative des corps qui se trouvent dans une dissolution.*

Lorsqu'on est parvenu à dissoudre un corps d'après l'une ou l'autre des deux marches que nous venons d'exposer, on doit alors se poser la question suivante : quelles sont les substances qui se trouvent dans la dissolution ?—Pour les minerais : la détermination minéralogique ; et, pour la plupart des combinaisons chimiques d'une nature fixe : l'examen préliminaire par la voie sèche, ainsi que par les dissolvants, nous mettent suffisamment sur la voie pour diriger immédiatement notre attention sur les corps déjà reconnus ; mais ces moyens ne suffisent pas toujours. C'est alors que la question de la présence de tel ou tel corps doit trouver

sa réponse dans le mélange qu'on fait du liquide qu'on veut examiner, avec d'autres combinaisons connues qu'on désigne sous le nom de *réactifs*. Les changements et les aspects qui se manifestent au contact réciproque de la dissolution et du réactif, et qui ont pour cause la formation de combinaisons nouvelles dont les propriétés sont connues, nous permettent, dans ces cas, de déterminer quel est le corps dont nous voulons reconnaître la présence. Il est évident, toutefois, que la dissolution du corps que nous voulons examiner ne doit pas être mise indifféremment en contact avec le premier réactif venu, mais qu'il est nécessaire de suivre, au contraire, dans l'emploi des réactifs, un certain ordre et une marche méthodique. Cet ordre, cette marche dérivent des propriétés mêmes que possèdent les *réactifs généraux*, lesquelles permettent de *classer* d'abord, dans certains groupes, les corps qui se rencontrent dans *une* dissolution. Ce premier classement facilite et prépare les moyens d'obtenir ensuite la séparation

ultérieure de chacun de ces corps, et d'arriver par là à sa détermination.

Les réactifs qui sont généralement employés à séparer les corps et à les caractériser par groupes, sont les suivants :

(A) *Pour les oxydes métalliques :* l'acide hydrosulfurique, le sulfhydrate d'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque, la potasse caustique et l'ammoniaque.

(B) *Pour les acides :* le chlorure de barium, le chlorure de calcium, le nitrate d'argent et le deuto-chlorure de fer.

Dans l'analyse qualitative des liquides (c'est-à-dire des dissolutions que l'on n'a pas préparées soi-même), il faut examiner avant tout :

(1°) S'ils contiennent des substances *volatiles* ou *non volatiles*, ce dont on s'assure en faisant évaporer une petite quantité du liquide sur une feuille de platine, ou dans une petite capsule de porcelaine. Si le liquide contient des substances non volatiles, on doit alors faire les essais indiqués pour l'examen préliminaire des corps solides, à l'exception, toutefois, des

opérations qui ont pour but d'arriver à leur dissolution.

(2°) S'ils produisent, avec le papier de tournesol, une réaction *neutre*, ou *acide*, ou *alcaline*.

On ne doit jamais omettre de faire ces essais, attendu qu'en les exécutant avec soin, on peut juger, à l'instant même, d'après l'indication obtenue, de la présence ou de l'absence de corps qui forment des groupes entiers. Il est évident, par exemple, qu'on ne doit pas chercher des oxydes métalliques fixes, dans un liquide qui, évaporé avec précaution (c'est-à-dire sans subir une forte ébullition), n'aura laissé aucun résidu. Un liquide *neutre* ne contiendra ordinairement que les sels des alcalis purs, ou ceux des terres alcalines, car les dissolutions des sels de presque tous les autres oxydes possèdent une réaction *acide*. Un excès d'alcali libre (surtout en l'absence de matières organiques), prouve l'absence de tous les oxydes qui sont *insolubles* dans les liquides alcalins. Si cette réaction alcaline provient d'un *carbonate alcalin fixe*,

la présence des terres alcalines est également impossible (cependant l'oxyde de fer, l'oxyde de chrôme, etc., font exception à cette règle lorsqu'ils sont en présence de matières organiques non volatiles ; il en est de même des oxydes, des cyanures, des sulfures et de plusieurs autres qui sont solubles dans le cyanure de potassium, et dans les sulfures alcalins). —La présence de certains oxydes métalliques exclut aussi celle de certains acides, et réciproquement. Ainsi, par exemple, on ne cherchera pas s'il y a de l'acide hydrochlorique dans un liquide où il existe, comme base, de l'oxyde d'argent ou du protoxyde de mercure ; dans une dissolution contenant de l'oxyde sulfurique, on ne cherchera pas de la baryte, de la strontiane, ni de l'oxyde de plomb ; enfin, on ne cherchera pas non plus de l'or, de l'étain, etc., dans un régule métallique qui sera complétement soluble dans l'acide nitrique; etc.

La dissolution d'un corps solide ayant été obtenue de l'une ou de l'autre manière, on en réserve une portion pour la

recherche des *oxydes métalliques*, et une autre portion pour celle des *acides*.

A. *De la recherche des oxydes métalliques*. (*Voyez* le Tableau n° I à la fin de l'ouvrage.) Ce premier tableau, qui représente d'une manière succincte les effets des réactifs généraux employés à séparer et à classer les corps par groupes, nous servira de guide principal pour la recherche des oxydes métalliques.

Il suffira d'un peu de réflexion pour s'apercevoir que la marche méthodique à suivre, qu'il indique, ressort d'elle-même Un exemple va en rendre l'intelligence plus facile.

Supposons que nous ayons, dans la même dissolution, *six* oxydes métalliques, et que *chacun* d'eux appartienne à autant de groupes différents; qu'il y ait, par exemple, les oxydes d'*antimoine*, de *cadmium* et de *nickel*, de l'*alumine*, de la *chaux* et de la *magnésie*. Si, à la dissolution *acidulée*, on ajoute une dissolution d'acide hydrosulfurique en excès, ou si l'on y fait passer un courant de ce gaz, jusqu'à ce que le liquide exhale, *en l'a-*

gitant, une forte odeur d'hydrogène sulfuré, tout l'*antimoine* et tout le *cadmium* se précipiteront à l'état de sulfures. Après avoir filtré et lavé ces sulfures, on les sépare et on les reconnaît de la manière indiquée dans le Tableau n° II. On neutralise par l'ammoniaque la liqueur *acide* qui a été débarrassée de son précipité par la filtration (un petit excès d'ammoniaque ne nuit pas ici à l'opération); on y ajoute de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et ensuite de l'hydrosulfate d'ammoniaque tant qu'il y a formation de précipité. Dans le cas dont il s'agit, on ne précipite que du *sulfure de nickel*, et de l'*alumine*, qu'on filtre, qu'on lave, et que l'on sépare. On les reconnaît ensuite d'après les indications du Tableau n° III.

La liqueur étant séparée, par la filtration, du précipité ainsi obtenu au moyen de l'hydrosulfate d'ammoniaque, on y ajoute du *carbonate d'ammoniaque* et un peu d'ammoniaque caustique : il se produit un précipité de *carbonate de chaux*, que l'on reconnaît et que l'on examine ainsi que nous allons le dire plus loin.

Dans *une portion* du liquide provenant de la filtration des carbonates terreux, on ajoute du *phosphate de soude:* le précipité cristallin qui se produit, indique avec certitude, la présence de la *magnésie.* (La méthode par laquelle on s'assure généralement de la présence des alcalis (potasse, soude, lithine), lorsqu'il y a de la magnésie dans la dissolution, a été indiquée dans la marche analytique que nous avons exposée brièvement, p. 215). — C'est dans le liquide primitif que l'on doit naturellement rechercher l'ammoniaque (1).

Quant à l'analyse qualitative des substances composées de plusieurs corps, on doit regarder comme indispensable l'observation des règles suivantes :

---

(1) Pour s'assurer si, après la précipitation d'un groupe, il existe encore, dans la dissolution, des corps appartenant à un autre groupe, le moyen le plus convenable est d'évaporer, sur une feuille de platine, quelques gouttes de la liqueur filtrée; s'il ne reste plus de résidu bien visible après la calcination, on n'a pas besoin de rechercher, dans cette dissolution, des corps qui seraient d'une nature fixe.

1° La *précipitation par chacun des réactifs généraux qui ont été employés pour grouper ces divers corps, doit être obtenue de la manière la plus complète.* — On ajoute donc, peu à peu, du précipitant, tant qu'il y a formation de précipité. Lorsqu'on opère avec l'acide hydrosulfurique, on reconnaît encore que la précipitation est complète en ce que le liquide, *quand on l'agite*, exhale une forte odeur d'hydrogène sulfuré. On accélère, presque dans tous les cas, la précipitation de la combinaison insoluble dans la liqueur en chauffant celle-ci doucement. Lorsque, d'après le résultat de l'examen préliminaire, on a des raisons de soupçonner la présence de l'arsenic (acide arsénique), on fait alors bouillir, avec de l'acide sulfureux, la liqueur acidulée, avant d'y ajouter de l'acide hydrosulfurique; par cette précaution on rend l'arsenic immédiatement précipitable à l'état de sulfure. Il y a encore beaucoup d'autres métaux, au nombre desquels on doit compter principalement les métaux précieux (le platine, l'iridium, le rhodium),

qui ne sont précipités que lentement par l'acide hydrosulfurique, et qui, souvent, ne sont précipités complétement qu'après qu'on les a chauffés avec un excès du réactif, pendant un intervalle de douze à vingt-quatre heures.

2° Les *précipités compris dans chaque groupe, doivent être complétement débarrassés de la présence des corps qui appartiennent aux groupes suivants, et qui pourraient rester encore en dissolution; ce que l'on fait au moyen du lavage à l'eau* (en ajoutant à celle-ci, dans certains cas, quelques gouttes d'hydrosulfate d'ammoniaque.)

Ces lavages se font, selon les circonstances, sur un filtre, ou dans un tube à réactif, en faisant déposer le précipité à plusieurs reprises, et en décantant le liquide lorsqu'il est devenu limpide.

On concevra facilement que, si on négligeait les deux conditions ci-dessus, les corps des divers groupes resteraient mêlés en partie, et que, en poursuivant plus loin l'analyse, on obtiendrait des réactions qui

n'ont pas dû être mentionnées dans le tableau des réactions spéciales aux corps de chaque groupe ; or, dans ce cas, le tableau serait inintelligible pour l'opérateur qui ne serait pas expérimenté.

3° L'*acide minéral que l'on emploie pour aciduler la liqueur primitive* (dans le cas où elle n'est pas acide par elle-même) est l'*acide hydrochlorique* ou bien l'*acide nitrique*. Les deux acides doivent être étendus d'eau, ou bien (s'ils sont concentrés) on les emploie en quantités assez faibles pour qu'ils n'empêchent pas la formation des sulfures insolubles. Ordinairement on choisit le *premier* de ces deux acides, et, dans ce cas, on observe ce qui suit : Il y a deux oxydes métalliques (l'oxyde d'argent et le protoxyde de mercure) qui sont *complétement* précipités de leurs dissolutions par cet acide ; un autre (l'oxyde de plomb) ne l'est *qu'en partie*. Lorsqu'il arrive donc que l'acide hydrochlorique donne lieu à un précipité *blanc* dans la liqueur primitive, on peut supposer que l'un ou l'autre de ces oxydes s'y trouve présent ; on ajoute alors une suffisante

quantité d'acide hydrochlorique, et l'on examine le précipité qui s'ensuit, d'après les indications du tableau II, dans la partie qui a pour titre : *Précipités produits par l'acide hydrosulfurique : partie insoluble; précipité par l'acide hydrochlorique.* Il est bien évident que, dans le précipité qu'on obtient par l'acide hydrosulfurique, il n'est plus besoin de chercher ni l'oxyde d'argent, ni le protoxyde de mercure, mais bien l'oxyde de plomb, attendu que le chlorure de plomb est un peu soluble. La même chose arrive si la liqueur primitive contenait de l'acide hydrochlorique.—Dans le cas où l'on acidule la liqueur primitive avec de l'*acide nitrique*, au lieu de le faire avec l'acide hydrochlorique, s'il arrive que le précipité qu'on a obtenu par l'acide hydrosulfurique, ne soit pas tout à fait soluble dans l'acide nitrique concentré, on est obligé, alors, d'examiner une partie de la liqueur primitive pour y trouver du protoxyde ou du peroxyde de mercure; tandis que la dissolution du précipité dans l'acide nitrique doit être, au con-

traire, examinée avec l'acide chlorhydrique relativement à l'*oxyde d'argent.*

Dans le cas où la liqueur primitive aurait eu une réaction *alcaline*, il peut se faire que le précipité produit par l'acide hydrochlorique (précipité qui, dans ce cas, est aussi produit par l'acide nitrique) contienne de l'acide silicique, ou un oxyde métallique soluble dans les alcalis, ou un acide métallique, ou un sulfure, un chlorure, un iodure, un brômure ou un cyanure métalliques.

4° Lorsque l'on a *convenablement* acidulé la dissolution, et qu'on ajoute de l'acide hydrosulfurique, si celui-ci y produit un trouble d'un *blanc laiteux*, ou bien un *précipité*, c'est qu'il y a du soufre mis à nu, et c'est une preuve qu'il y a, en présence, ou du peroxyde de fer, ou de l'oxyde de manganèse peroxydé, ou de l'acide chrômique (dans ce dernier cas, le liquide qui avait primitivement une couleur jaune ou jaune-rouge, prend une teinte verte), ou bien encore qu'il y a de l'acide chlorique, de l'acide brômique, ou iodique, de l'acide sulfureux, ou quelque

autre oxacide du soufre, etc. Cette séparation du soufre peut encore être produite par du chlore libre, et par de l'acide hypochloreux. C'est alors, en examinant le liquide primitif plus exactement, que l'on parvient à trouver le corps qui a donné lieu à cette précipitation de soufre. — Si le précipité contenait, en même temps, un sulfure, il serait impossible de s'apercevoir de la précipitation du soufre, et alors si, dans la suite de l'analyse, on trouve, par exemple, du fer, on est obligé de faire des essais à part pour s'assurer si ce fer se trouve là à l'état de peroxyde, ou de protoxyde, ou bien dans les deux états à la fois. Il en est de même à l'égard de plusieurs oxydes, tels que ceux d'étain, d'arsenic et d'antimoine, lesquels, quoique étant précipités par l'acide hydrosulfurique à l'état de sulfures correspondants aux oxydes dissous, se trouvent, au contraire, toujours à l'état de sulfures *au maximum* dans la dissolution de l'hydrosulfate d'ammoniaque.

5º Lorsque, en suivant cette marche méthodique de l'analyse qualitative, on est

parvenu à reconnaître un ou plusieurs corps appartenant aux divers groupes, et à prouver, au moyen des réactifs indiqués dans le tableau, que ces corps sont réellement des parties constituantes du corps que l'on examine, l'opérateur, surtout celui qui commence à faire des analyses, doit encore se livrer à une série d'essais confirmatifs, soit avec la substance primitive, soit avec ses parties isolées, afin de pouvoir contrôler les résultats déjà obtenus. Le commençant doit d'autant moins négliger de faire ces essais de contrôle, que le but principal des exercices analytiques est non-seulement d'apprendre la marche, fort simple, de l'analyse, mais encore de se familiariser, dans la force du mot, avec les réactions chimiques des corps. Ce n'est qu'en suivant cette règle si importante que le chimiste le moins exercé peut éviter les erreurs et les fausses apparences, car ces erreurs proviennent toujours de ce qu'on ignore les propriétés d'un corps, ou de ce qu'on n'observe pas toutes les conditions d'où dépend la réussite d'un essai, c'est-à-dire

la manifestation du phénomène qui doit nous prouver la présence de tel ou tel corps. C'est pour atteindre ce but que, dans la première et dans la deuxième partie de cette instruction pratique, nous avons traité des propriétés des oxydes métalliques et des acides avec tant de détails, afin que l'on puisse toujours y trouver des points de repère pour s'assurer de l'exactitude des essais confirmatifs que nous recommandons.

L'analyse qualitative d'une substance qui contient plusieurs oxydes métalliques, se réduit donc, ainsi que nous venons de le dire, et qu'on le voit par les tableaux, à l'examen successif des précipités que l'on obtient, l'un après l'autre, au moyen des réactifs généraux. Pour abréger, nous indiquerons la précipitation qui se fait dans la dissolution acide, au moyen de l'acide hydrosulfurique, par le titre suivant: I. *Précipité par l'acide hydrosulfurique*. Ce précipité, quant à la manière dont il se comporte avec l'hydrosulfate d'ammoniaque, se subdivise en *partie soluble* (a), et en

partie insoluble (b).—Le précipité qui se produit dans la liqueur filtrée acide, après qu'il y a eu saturation par l'ammoniaque, au moyen de l'hydrosulfate d'ammoniaque, nous le désignerons par le titre de : II. *Précipité par l'hydrosulfate d'ammoniaque.*—Nous comprendrons sous le titre de : III. *Carbonates terreux alcalins*, le précipité qui s'obtient par le carbonate d'ammoniaque, lorsque, dans la liqueur filtrée ci-dessus, on a ajouté de l'hydrochlorate d'ammoniaque. — Enfin, la liqueur qui reste après la filtration de ce dernier précipité, nous le comprendrons sous ce titre : IV. *Magnésie et alcalis.*

I. *Précipité par l'acide hydrosulfurique.* — On le lave à l'eau, on verse ensuite, pendant qu'il est encore humide, une quantité suffisante d'hydrosulfate d'ammoniaque, laquelle cependant ne doit pas être trop considérable. On fait digérer à une douce chaleur ; on met le tout sur un filtre ; on laisse égoutter, et on lave ce qui reste sur le filtre (1). On exa-

(1) Ordinairement on opère d'abord sur une petite

mine ensuite, d'après le tableau II, et la partie soluble et la partie insoluble.

II. *Précipité par l'hydrosulfate d'ammoniaque.*—Ce précipité, ainsi qu'on le voit par le tableau I, peut contenir des *sulfures* ou des *oxydes*. Les sulfures qui appartiennent à cette classe possèdent une couleur noire, ou au moins foncée (tels sont ceux de nickel, de cobalt, de fer, d'urane), ou bien une couleur rouge de chair (sulfure de manganèse), ou une couleur blanche (sulfure de zinc). Les oxydes sont tous de couleur blanche, ou plutôt incolores ; il n'y a que l'oxyde de chrôme qui

---

quantité de précipité, afin de s'assurer s'il y a des sulfures solubles dans l'hydrosulfate d'ammoniaque. L'acide hydrochlorique vient-il à déterminer, dans la liqueur filtrée, un précipité *coloré*, c'est-à-dire, qui ne soit pas blanc (car, dans ce cas, ce serait du soufre), on traite alors la totalité du précipité par l'hydrosulfate d'ammoniaque. S'il arrive que le précipité contienne du sulfure de cuivre, et que l'hydrosulfate d'ammoniaque contienne du soufre au maximum, il se dissout alors ordinairement une petite quantité de sulfure de cuivre, qui se change en oxyde noir lorsque, après l'avoir précipité par les acides, on le fait fondre avec du nitre.

soit précipité avec une couleur verte, et le protoxyde de cérium qui, au contact de l'air, devienne brunâtre. Il est évident qu'on n'a pas besoin d'examiner un précipité *complétement blanc* ou *incolore*, pour y constater la présence des métaux qui forment des sulfures noirs ou foncés; tandis que, dans un précipité noir, on peut, au contraire, trouver simultanément tous les autres sulfures. De plus, les sulfures de ce groupe se dissolvent dans l'acide hydrochlorique avec dégagement d'acide hydrosulfurique, et si cela n'a pas lieu avec un précipité obtenu par l'hydrosulfate d'ammoniaque, et *lavé avec soin*, c'est qu'on a affaire à un ou à plusieurs oxydes, et non à un sulfure.

Pour ce qui reste à faire dans la recherche analytique, on suit exactement le tableau III.

III. *Carbonates terreux alcalins.*—La liqueur étant séparée, au moyen de la filtration du précipité obtenu par l'hydrosulfate d'ammoniaque, on y ajoute du carbonate d'ammoniaque, et un peu

d'ammoniaque caustique, puis on la chauffe doucement (1). Le précipité peut contenir du *carbonate de baryte*, du *carbonate de strontiane*, ou du *carbonate de chaux*. On filtre ; on dissout le précipité dans l'acide hydrochlorique étendu d'eau, et l'on examine la dissolution qui contient alors les chlorures des terres alcalines :

1° Avec une dissolution de *sulfate de chaux*.—S'il y a précipitation instantanée, elle prouve la présence de la baryte ; si la précipitation ne se fait que quelque temps après, c'est alors la *strontiane* qui la détermine. S'il n'y a pas de précipité, il ne peut y avoir, en présence, que de la *chaux*.

2° On prend une autre portion de la dissolution dans l'acide hydrochlorique, et s'il y a de la baryte ou de la strontiane, l'une ou l'autre sera complétement préci-

---

(1) Si l'acide hydrosulfurique et l'hydrosulfate d'ammoniaque n'avaient pas produit de précipité, on pourrait prendre également de la liqueur primitive pour cet essai, seulement on aurait soin d'y ajouter, dans ce cas, de l'hydrochlorate d'ammoniaque.

pitée par l'acide sulfurique étendu d'eau, que l'on ajoute jusqu'à ce qu'il y ait excès d'acide dans la liqueur. On filtre celle-ci; on y ajoute un excès d'ammoniaque et, de plus, de l'oxalate d'ammoniaque; s'il se produit un précipité blanc il prouve la présence de la *chaux*.

3° On évapore à siccité une autre portion de la dissolution dans l'acide hydrochlorique. Dans le cas où il y aurait de la baryte en présence, on fait digérer le résidu dans de l'acool concentré; ensuite on met le feu à la dissolution; si la flamme est d'un rouge de carmin pur, elle indique la présence de la *strontiane*.

On s'assure encore de la présence de la *baryte*, en ajoutant de l'acide hydrofluo-silicique à la dissolution des carbonates alcalins terreux dans l'acide hydrochlorique. En présence de la baryte, et après un assez long repos, il se forme un précipité parfaitement visible de silico-fluorure de barium.

IV. *Magnésie et alcalis.*—On ajoute du

phosphate de soude à une portion de la liqueur qui a été séparée, par filtration, des carbonates terreux alcalins ; la présence de la *magnésie* est indiquée par un précipité blanc cristallin, qui souvent n'apparaît qu'après un certain temps.

Le traitement ultérieur, pour trouver les alcalis fixes, dépend de la présence ou de l'absence de la magnésie.

(A) *Dans le cas où il y a absence de magnésie:* On évapore à siccité l'autre portion de la liqueur qui a été séparée des carbonates terreux alcalins (et à laquelle on n'a point encore ajouté du phosphate de soude), et l'on calcine le résidu pour éliminer les sels ammoniacaux.

On examine, au chalumeau, un échantillon de ce résidu : la coloration de la flamme en *jaune*, indique la présence de la *soude;* la couleur *violette* indique celle de la potasse; et le *rouge*, celle de la *lithine;* ces deux derniers cas prouvent l'absence de la *soude*.

On dissout dans l'eau l'autre portion du résidu, et on examine :

1° Une portion de la dissolution pour trouver la potasse au moyen de l'*acide tartrique* ou du *chlorure de platine*.

2° On évapore à siccité une autre portion de la dissolution (pour le cas où l'on veut reconnaître la lithine), en y mêlant du phosphate et du carbonate de soude, et on traite le résidu par l'eau. S'il reste un sel cristallin qui fonde avec la soude, sur une feuille de platine, en une masse transparente, la présence de la lithine se trouve démontrée.

Enfin, on examine *la liqueur primitive*, au moyen de l'hydrate de chaux, pour y trouver la présence de l'ammoniaque.

(B) *Dans le cas de la présence de la magnésie* : On évapore le liquide pour éliminer les sels ammoniacaux (1), et l'on calcine faiblement; on traite ensuite le résidu par l'eau; on ajoute de l'eau de baryte jusqu'à ce qu'il y ait

---

(1) Si la liqueur *primitive* ne contenait ni oxydes métalliques ni *sels ammoniacaux*, on pourrait se servir immédiatement de celle-ci; dans ce cas, la *première* évaporation à siccité serait inutile.

réaction alcaline ; on filtre, et on précipite ensuite l'excès de baryte par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque (ou bien par l'acide sulfurique); on évapore à siccité la liqueur filtrée ; s'il y a un résidu, il annonce la présence des alcalis ; et, dans ce cas, on procède comme il a été dit plus haut.

B. *De la recherehe des acides, ou des corps qui les remplacent.*

(A) *Examen préliminaire.*

L'analyse qualitative des acides est, s'il est possible, encore plus simple que celle des oxydes métalliques. Presque dans tous les cas, l'examen préliminaire de la substance solide (*Voyez* p. 176), ainsi que la nature des oxydes métalliques déjà trouvés, indiquent vers quelle classe d'acides on doit particulièrement diriger son attention. Pour arriver à leur détermination, il est important de connaître, avant toute chose, la manière dont un sel se comporte avec les dissolvants, et quelle est la nature de la réaction de la dissolution

aqueuse relativement aux couleurs végétales. On s'assure de la présence des *acides organiques*, ainsi que de celle des *acides volatils inorganiques*, en calcinant la substance seule, ou bien en la traitant par l'acide sulfurique concentré. Si, dans les deux cas, aucun des phénomènes caractéristiques mentionnés p. 180 et 186, ne se produit, c'est que l'acide cherché est un *acide inorganique non volatil*, c'est-à-dire un *acide métallique* (arsénique, antimonique, tungstique, molybdique, chrômique, etc.), acides dont il a été déjà question dans la recherche des oxydes métalliques; ou bien l'acide en présence est ou *silicique*, ou *borique*, ou *phosphorique*, ou même de l'*acide sulfurique*.

A-t-on lieu de supposer, dans la substance qu'on analyse, la présence de plusieurs acides, ou de leurs sels? il faut alors, dans l'examen préliminaire par la voie sèche, se tenir en garde contre les cas où une erreur devient possible. Ces cas sont ceux où la calcination de la substance seule, ou son traitement par l'acide sulfurique, donnent lieu à des changements

et à des phénomènes différents de ceux qui se produiraient avec chacun des acides présents considérés à part. C'est ainsi, par exemple, que les sels formés avec des acides organiques et mélangés avec des nitrates ou des chlorates, se décomposent à la chaleur rouge sans noircir, mais ordinairement en donnant lieu à une détonation. Or, si, en pareil cas, la substance organique se trouve en suffisante quantité, et que la base soit un alcali, ce n'est plus un *nitrate* qu'on trouve après la calcination, mais seulement un *carbonate*. De même, quand on verse de l'acide sulfurique sur un mélange formé d'un nitrate et d'un chlorure métallique, et lorsque ni l'un ni l'autre de ces sels n'est en excès, ce ne sont point des vapeurs d'acide chlorhydrique, ni d'acide nitrique qui se dégagent, mais bien du chlore gazeux et des vapeurs rutilantes d'acide hiponitrique. Dans un mélange formé d'un sulfite et d'un nitrate, l'acide sulfureux se change en acide sulfurique. En présence d'une quantité suffisante de sulfite, de chrômate, de chlorate, etc., les

sulfures déposent du soufre sans qu'il y ait dégagement d'acide hydrosulfurique ; dans la plupart des cas, il se forme, en même temps, de l'acide sulfurique.

Pour que les *acides organiques volatils*, lorsqu'ils se trouvent présents à l'état libre, n'échappent point à l'examen, on neutralise la dissolution acide avec du *carbonate de soude*, on évapore et on calcine ; l'acide organique se décompose alors en noircissant, tandis que, avant la neutralisation, il pouvait se volatiliser sans se décomposer.

(B) *De la recherche des acides qui se trouvent dans une dissolution.*

Pour s'assurer, par la voie humide, de la présence des acides les plus importants, on suit la marche que nous allons indiquer brièvement. Presque dans tous les cas, les réactifs *généraux*, à l'égard des acides, n'ont d'autre but que de prouver soit la présence, soit l'absence de tout un groupe de ces acides ; car il faut encore avoir recours à des réactifs spéciaux quand on passe à l'examen particulier des acides qui font partie de chaque groupe.

Il arrive rarement que, dans une dissolution, on soit obligé d'éliminer tout un groupe d'acides pour s'assurer si ceux d'un autre groupe s'y trouvent en même temps.

(1°) La présence, et même la nature des acides gazeux ou volatils, se constatent presque toujours par l'examen préliminaire de la substance solide au moyen de l'acide sulfurique. C'est en les chauffant avec un excès d'acide hydrochlorique, qu'on examine les carbonates, les sulfites et les sulfures facilement décomposables qui se trouvent dans la dissolution (on opère de même pour la plupart des combinaisons sèches). Un dégagement avec effervescence provient, ou de l'*acide carbonique*, ou de l'*acide hydrosulfurique*, ou même de l'*acide sulfureux* si les dissolutions sont concentrées. — L'acide carbonique, qui est presque *inodore*, forme un précipité blanc dans l'eau de chaux ou de baryte ; l'acide hydrosulfurique et l'acide sulfureux se reconnaissent à l'odeur. Le premier des deux se reconnaît encore à ce qu'il noircit, au contact, le

papier imbibé d'une dissolution d'acétate de plomb. L'acide sulfureux se reconnaît de même encore à la propriété que possède sa dissolution aqueuse, de décomposer l'acide hydrosulfurique en précipitant du soufre.

(2) On ajoute du *chlorure de barium* à une portion de la dissolution *aqueuse neutre*. Ce réactif précipite les *acides sulfurique (sélénique)*, *phosphorique*, *borique*, *silicique*, *hydrofluorique*, *oxalique*, *tartrique*, *citrique*, *chrômique*, les *acides de l'arsenic*, ainsi que plusieurs autres *acides métalliques*. Il a été déjà question de ces derniers (de même que de l'acide chrômique) dans l'analyse des oxydes métalliques. Toutes ces précipitations, à l'exception du *sulfate* (et du séléniate) de baryte, se dissolvent si l'on y ajoute de l'acide hydrochlorique et si l'on chauffe doucement. Si, après l'addition de l'acide hydrochlorique, la liqueur ne s'éclaircit pas, c'est donc qu'il y a présence d'acide sulfurique. Il y a encore un ou plusieurs autres acides présents, s'il n'y a qu'une par-

tie du précipité qui disparaisse. En neutralisant la liqueur acide par l'ammoniaque, on précipite de nouveau le phosphate, le chrômate, l'oxalate de baryte. Les sels de baryte des autres acides, et, notamment, le borate, l'arséniate et l'arsénite, le tartrate et le citrate, restent en dissolution si la quantité du sel ammoniacal qui s'est formé n'a pas été trop faible. — Si le sel était primitivement insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides, et si la base était une terre alcaline, ou une terre *proprement dite* (s'il s'agissait, par exemple, des phosphates et des oxalates terreux alcalins), on ne pourrait plus, dans ces cas, examiner la dissolution acide en la rendant neutre par le chlorure de barium, puisque, en ajoutant de l'ammoniaque, tout le sel serait précipité. Au reste, l'attention a déjà été dirigée sur la présence de ces sortes de combinaisons dans la recherche des oxydes métalliques (voyez les précipités par l'acide hydrosulfate d'ammoniaque). Si les acides dont il s'agit sont combinés avec un oxyde métallique précipitable à l'état de sulfure par l'acide

hydrosulfurique, ou par le sulfhydrate d'ammoniaque, on se rend plus facile, dans ce cas, la recherche de l'acide, en séparant le métal sous forme de sulfure.

(3) On verse de la dissolution de nitrate d'argent dans une autre portion de la liqueur primitive rendue *neutre* (par l'ammoniaque si elle est acide, et par l'acide nitrique si elle est alcaline). Par ce réactif, on précipite les hydracides *du chlore, du brôme, de l'iode, du cyanogène et du soufre*; puis les *acides phosphorique, chrômique, borique, silicique, oxalique, tartrique et citrique*. En ajoutant de l'acide nitrique étendu d'eau, tous ces précipités se dissolvent, à l'exception *du chlorure, du brômure, de l'iodure et du cyanure d'argent*. La plupart des combinaisons dissoutes peuvent être précipitées de nouveau en neutralisant avec précaution, par l'ammoniaque, la liqueur filtrée, à moins qu'il ne se forme une quantité de sel ammoniacal trop considérable.—Si la liqueur contenait un sulfure soluble, ou bien de l'acide hydrosulfurique en liberté, on

devrait, avant d'examiner par le nitrate d'argent, éliminer complétement cet acide en acidulant la liqueur d'un peu d'acide nitrique, et en chauffant doucement.

On lave à l'eau le précipité d'argent caillebotté et insoluble qu'on obtient dans l'acide nitrique, et on le met digérer avec l'ammoniaque caustique. Celui-ci dissout facilement le *chlorure* et le *cyanure d'argent;* le *brômure* s'y dissout plus difficilement et l'*iodure* y est presque insoluble. Si l'on a de la liqueur primitive en quantité suffisante, et que l'on y soupçonne la présence de tous les acides dont nous venons de parler, ou de plusieurs d'entre eux, la marche à suivre, la plus simple, est de faire réagir sur chaque acide en particulier, d'après le procédé que nous avons exposé dans la deuxième partie (p. 137 et 153). Si l'on n'a, au contraire, à sa disposition, que le précipité d'argent, on filtre après avoir fait digérer avec l'ammoniaque, et s'il arrive qu'on ait, pour résidu, de l'iodure d'argent, on précipite les combinaisons d'argent dissoutes, en versant de l'acide nitrique dans la liqueur filtrée.

On lave ensuite ce précipité avec de l'eau, on le sèche, et on le fait fondre dans un creuset de porcelaine; le cyanure d'argent se décompose par la fusion, et il reste de l'argent métallique, ou du cyanure d'argent à moitié décomposé. On verse, sur le résidu, de l'acide sulfurique chimiquement pur et étendu d'eau, et l'on y plonge une lame de zinc métallique; après quelque temps on obtient une dissolution de chlorure et de brômure de zinc. On prend alors une portion de cette dissolution, on y verse de l'éther et une dissolution de chlore (dissolution de chlorure de chaux et d'acide hydrochlorique), et l'on agite : en présence du *brôme*, l'éther prend alors une couleur d'un jaune-brun. Si cette coloration n'a pas lieu, on traite l'autre portion de la dissolution par le nitrate d'argent, et s'il s'y produit un précipité caillebotté, la présence du chlore se trouve démontrée. Pour trouver des chlorures en présence d'une grande quantité de brômure et d'iodure métalliques, on distille, dans une petite cornue, la substance primitive

desséchée avec du chrômate de potasse et de l'acide sulfurique concentré; le produit de la distillation, qui est d'un rouge-brun, prend, en le traitant par l'ammoniaque, en présence du chlore, une couleur jaune; mais il reste incolore s'il n'y a que du brôme ou de l'iode dans la substance soumise à l'analyse.

(4) Dans le cas où *l'examen préliminaire a démontré la présence d'un acide organique non volatil*, on ajoute à la liqueur aqueuse, d'abord de l'ammoniaque, et puis de l'hydrochlorate d'ammoniaque, ensuite du *chlorure de calcium*. Si l'ammoniaque donne déjà lieu à un précipité, il faut commencer par le filtrer avant d'ajouter le chlorure de calcium. On précipite à froid, parmi les acides organiques, l'*acide oxalique* et l'*acide tartrique;* parmi les acides inorganiques, on peut aussi précipiter l'acide sulfurique (si la dissolution est assez concentrée), l'acide phosphorique et l'acide hydro-fluorique, acides dont la présence a déjà été constatée, lorsqu'on a opéré la précipitation au moyen du chlo-

rure de barium ou du nitrate d'argent. — En présence de l'acide oxalique, la liqueur primitive à laquelle on ajoute de l'ammoniaque en excès, étant traitée par une dissolution de *sulfate de chaux*, donne lieu à un précipité blanc qui est *insoluble* dans l'acide acétique, et *soluble* dans l'acide hydrochlorique et dans l'acide nitrique. On s'assure de la présence de l'acide tartrique en traitant à froid, par une dissolution de potasse, et après l'avoir filtré et lavé, le précipité produit par le chlorure de calcium et par l'ammoniaque. S'il n'y a que du tartrate de chaux, il se dissout complétement ; s'il a un résidu qui contienne d'autres sels de chaux (oxalate, phosphate de chaux ou fluorure de calcium), on filtre la dissolution de potasse, on la fait bouillir pendant quelque temps, le tartrate de chaux est alors de nouveau précipité. — S'il y a présence d'*acide citrique* et d'*acide malique*, ces deux acides se trouvent dans la liqueur qui a été séparée, par la filtration, du précipité produit par le chlorure de calcium et l'ammoniaque. Les sels de chaux de ces deux

acides peuvent être précipités de la liqueur par l'alcool, de même que le citrate de chaux, en chauffant le liquide jusqu'à l'ébullition. — Il faut remarquer ici qu'en présence de l'acide sulfurique, l'alcool fait toujours naître un précipité de sulfate de chaux qui, du reste, se distingue facilement du citrate et du malate de chaux quand on le soumet à la chaleur rouge. — S'il arrive qu'on ait à examiner un sel de ces acides organiques, et surtout un sel formé par l'acide oxalique et l'acide tartrique, et qui soit *insoluble* dans l'eau, mais *soluble* dans les acides, la méthode d'analyse, par la voie humide, que nous venons de décrire, n'est plus praticable, puisque tout sel de cette nature est précipité de sa *dissolution* acide quand on ajoute de l'ammoniaque (et du chlorure de calcium). Mais alors on sépare facilement l'acide organique du sel qui est insoluble dans l'eau, *en faisant bouillir celui-ci avec un carbonate alcalin.* On obtient ainsi un sel soluble dans l'eau, dans lequel on peut, après avoir neutralisé la dissolution par l'acide hydrochlorique, trouver facilement l'acide

en ajoutant du chlorure de calcium et de l'ammoniaque, d'après la marche que nous avons indiquée plus haut.

La présence de *l'acide sulfurique* (de même que celle de l'acide sélénique) a été déjà reconnue par le précipité de baryte insoluble dans l'acide hydrochlorique.— Pour trouver *l'acide phosphorique*, il faut faire un essai à part, en mettant dans la liqueur *aqueuse* primitive, un mélange de *sulfate de magnésie*, *d'hydrochlorate d'ammoniaque et d'ammoniaque ;* il se produit alors un précipité de phosphate de magnésie ammoniacal. Si le sel est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides, on ajoute à la dissolution *acide* une *quantité suffisante* d'acétate d'ammoniaque, et puis quelques gouttes de perchlorure de fer, lequel fait précipiter du phosphate de fer insoluble dans *l'acide acétique*.

Quant à *l'acide hydrofluorique*, on fait toujours un essai particulier avec la substance primitive desséchée, en chauffant celle-ci doucement avec de l'acide sulfurique concentré, dans un creuset de platine

qu'on recouvre d'une plaque de verre enduite de cire, et sur laquelle on a tracé quelques traits. (*Voyez* acide hydrofluorique, page 146.)

(5) Les acides du quatrième groupe, qui sont les acides *succinique*, *benzoïque*, *acétique* et *formique*, dont la présence est indiquée par les réactions qui se manifestent avec le *perchlorure de fer*, se distinguent de la manière suivante : on ajoute du perchlorure de fer à la *liqueur aqueuse parfaitement neutre* (s'il y a présence d'acide phosphorique, il faut commencer par éliminer celui-ci au moyen du chlorure de calcium et de l'ammoniaque; ou bien par le sulfate de magnésie, le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque). S'il se forme un précipité, c'est qu'il y a présence d'acide succinique ou d'acide benzoïque, ou de tous les deux en même temps. On cherche alors l'un et l'autre acide, soit dans la liqueur primitive qui ne doit pas être trop étendue, soit en ajoutant un acide, du chlorure de barium et de l'alcool, d'après ce qui a été dit page

172; soit en enlevant, au moyen de la digestion avec l'ammoniaque, l'acide organique du précipité obtenu avec le perchlorure de fer. L'on emploie, pour ces derniers essais, la liqueur filtrée contenant les sels ammoniacaux des acides dont il est ici question.

L'*acide acétique et l'acide formique*, lorsqu'ils se trouvent *à l'état de sels*, et qu'ils sont traités par le perchlorure de fer, colorent la liqueur en *rouge*. On cherche le premier en évaporant la liqueur primitive (si elle était acide, il faudrait d'abord la neutraliser par un alcali), et en chauffant le résidu dans un tube à réactifs, avec un mélange d'acide sulfurique concentré et d'alcool : il se forme de l'éther acétique facile à reconnaître à l'odeur ; ou bien on distille le résidu avec de l'acide sulfurique qui ne soit pas trop étendu, et l'on fait digérer le produit avec un excès d'oxyde de plomb : il se forme alors de l'acétate de plomb basique avec une *réaction alcaline*.—On trouve *l'acide formique* dans la dissolution primitive, en faisant bouillir celle-ci avec du nitrate d'argent ou avec

du peroxyde de mercure: il y a une réduction du métal et dégagement d'acide carbonique. Ordinairement le deuto-chlorure de mercure forme d'abord du proto-chlorure de mercure, lequel, par l'ébullition, se réduit en mercure métallique.

La présence des acides *nitrique*, *chlorique*, *etc.* se manifeste toujours dans les essais préliminaires de la substance primitive. La manière dont l'acide nitrique se comporte avec l'acide sulfurique en présence d'un métal (rognures de cuivre) ou d'un sel à base de protoxyde de fer, permet de distinguer facilement le premier acide de l'acide *chlorique*: celui-ci, avec l'acide sulfurique, donne un gaz d'un jaune foncé, et forme des sels alcalins qui, calcinés tout seuls, laissent pour résidu un *chlorure métallique*, et dégagent de l'oxygène.

L'acide *borique* peut facilement échapper à l'analyse dans les essais qui précèdent, à cause de la solubilité de tous ses sels, et principalement de ses sels ammoniacaux; c'est pourquoi, pour s'assurer de leur présence, si on a lieu de la soupçon-

ner, on est toujours obligé de faire des essais à part. A cet effet, on mélange la substance primitive, ou sa dissolution concentrée, avec de l'acide sulfurique et de l'alcool, et on met le feu à ce dernier: la présence de l'acide borique se manifeste alors par une flamme verdâtre, dont la couleur est surtout très visible vers la fin.

Les résultats de l'examen préliminaire ont dû déjà avertir de la présence de *l'acide silicique*. La modification insoluble de cet acide se rencontre principalement dans les minerais et les silicates artificiels (verres, etc.). C'est dans les eaux minérales, dans les silicates alcalins, etc., qu'il se trouve à l'état de modification soluble. Dans tous les cas, pour bien s'assurer de la présence de cet acide, on doit le faire passer de la modification *soluble* à la modification *insoluble* (on obtient la modification soluble des silicates indécomposables par les acides, en les faisant fondre avec du carbonate alcalin). Or, c'est ce qui arrive quand on fait évaporer la solution avec un excès d'acide

hydrochlorique. S'il ne se trouve pas de résidu insoluble dans l'acide hydrochlorique, c'est qu'il n'y a point d'acide silicique dans la liqueur. S'il y a un résidu, on l'examine au chalumeau, sur un fil de platine, avec du sel de phosphore et de la soude.

TABLEAUX.

TABLEAU

RÉACTIONS produites dans les dissolutions des oxydes
drate d'ammoniaque et par le carbonate

Dans une dissolution acide, l'acide hydrosulfurique précipite à l'état de sulfures :				Par l'hydrosulfate sont	
Parmi lesquels sont				à l'état de sulfures,	
Solubles dans l'hydrosulfate d'ammoniaque, *Précipitables par l'acide hydrochlorique,*		*Insolubles dans l'hydrosulfate d'ammoniaque,*			
Antimoine,	orange.	*Mercure,*	noirs ou bruns-noirs.	*Nickel,*	noir.
Arsenic,	jaune.	*Argent,*	noirs ou bruns-noirs.	*Cobalt,*	idem.
Etain,	idem.	*Plomb,*	noirs ou bruns-noirs.	*Manganèse,*	rouge de chair.
Or,	noirs.	*Bismuth,*	noirs ou bruns-noirs.	*Fer,*	noir.
Platine,	noirs.	*Cuivre,*	noirs ou bruns-noirs.	*Zinc,*	blanc.
Iridium,	noirs.	*Cadmium,*	jaune.	*Uranium,*	brun-noir.
Sélénium,	rouge-jaune.	*Palladium,*	bruns-noirs.		
Tellure,	noir.	*Rhodium,*	bruns-noirs.		
Molybdène,	brun. (1)	*Osmium,*	bruns-noirs.		

(1) Le tungstène ne peut exister, à l'état d'acide tungstique,
cide nitrique ; il ne peut, par conséquent, pas être précipité par
les combinaisons du tungstène, du molybdène et du vanadium.

N° 1.

métalliques par l'acide hydrosulfurique, par le sulfhy-
d'ammoniaque employés successivement.

d'ammoniaque précipités		Ne sont précipités ni par l'acide hydrosulfurique, ni par l'hydrosulfate d'ammoniaque.	
à l'état d'oxydes ou de sels,		Par le carbonate d'ammoniaque en présence de l'hydrochlorate d'ammoniaque.	
		Sont précipités,	Ne sont pas précipités,
Alumine, *Oxyde de Glucinium,* *Oxyde de chrôme*	solubles dans la potasse.	*Baryte.* *Strontiane.* *Chaux.*	*Magnésie.* *Potasse.* *Soude.* *Lithine.* *Ammoniaque.*
Oxyde de thorinium, *Oxyde d'yttrium* *Protoxyde de cérium,* *Oxyde de zirconium,* *Acide titanique,* *— tantalique,*	insolubles dans la potasse.		
Ensuite :			
Chaux, *Baryte,* *Strontiane*	en présence des acides phosphorique, oxalique, hydrofluorique et borique.		

dans un liquide contenant de l'acide hydrochlorique, ou de l'a-
l'acide hydrosulfurique. *Voyez* ce qui a été dit, p. 79 et 112 sur

TABLEAU N° II. — *Précipités*

(A) *Partie soluble dans l'hydrosulfate d'ammoniaque.*—On acidule
d'ammoniaque, après l'avoir débarrassée, par filtration, de sa partie
bablement la présence du soufre qui l'occasionne; si le précipité est jaune
On examine alors le liquide primitif pour y trouver ces métaux, et l'on
Si le sulfure précipité a une couleur plus foncée, c'est qu'il y a, de plus,
caractérisé, pag. 77. On juge de la présence possible des corps apparte-
la substance solide primitive, et surtout d'après la manière dont ces
ces corps ensemble dans une même substance.

(B) *Partie insoluble dans l'hydrosulfate d'ammoniaque.* — On
noir, c'est du sulfure de mercure; un précipité blanc, que l'on ne devra
la présence du plomb; or, dans ce cas, on trouve toujours aussi du plomb
dans l'acide nitrique étendu d'eau (1).

<table>
<tr><td colspan="3">PRÉCIPITÉ BLANC :
Chlorure d'argent, protochlorure de mercure, chlorure de plomb.
TRAITEMENT AVEC BEAUCOUP D'EAU.</td><td colspan="2">LA DIS</td></tr>
<tr><td rowspan="2">La dissolution contient : *du chlorure de plomb.*
Dans ce cas, on trouve encore du plomb dans le liquide qui a été séparé du précipité produit par l'acide hydrochlorique.</td><td colspan="2">Le résidu est : *du chlorure d'argent, du protochlorure de mercure.*
TRAITEMENT PAR L'AMMONIAQUE.</td><td colspan="2">Précipitable par
en</td></tr>
<tr><td>La dissolution contient : *du chlorure d'argent.*
Reprécipitable par l'acide nitrique.</td><td>Le résidu est : *du protoxyde de mercure* qui est noir.
Si le résidu est blanc, c'est que le chlorure de plomb n'était pas dissous en totalité, et qu'il n'y a pas de protoxyde de mercure.</td><td>Oxyde de plomb.
Précipitable par l'acide sulfurique étendu d'eau.</td><td></td></tr>
</table>

(1) Comme le résidu de sulfure de mercure, qui, dans tous les cas, doi
à l'état de protoxyde ou à celui de bi-oxyde, on a recours au liquid
(Précipité blanc par l'acide hydrochlorique), le protochlorure de mercure
dissolution des sulfures. — La dissolution du sulfure de mercure dan
chlorure. Pour le bi-oxyde de mercure, on examine, au moyen du protoxyd
Les mêmes, ou de semblables relations existent pour les oxydes de l'étain
trer dans quel état d'oxydation le métal se trouve. — Le rhodium
que dans les minerais de platine, c'est-à-dire dans des conditions qu

produits par l'acide hydrosulfurique.

faiblement, par l'acide hydrochlorique, la dissolution dans l'hydrosulfate
insoluble (B). S'il se manifeste, dans le liquide, un trouble blanc, c'est pro-
ou orange, il est dû à la présence de l'arsenic, de l'étain ou de l'antimoine.
traite le précipité par l'acide hydrosulfurique, ainsi qu'il a été dit, p. 103.
en présence, un ou plusieurs métaux des subdivisions du groupe qui a été
nant à ces subdivisions, d'après les résultats de l'examen préliminaire de
corps se comportent avec les dissolvants. On ne rencontre jamais tous

dissout, à chaud, dans l'acide nitrique assez concentré; s'il reste un résidu
point confondre avec du soufre qui aurait pu se précipiter, fera soupçonner
dans la dissolution. On ajoute de l'acide hydrochlorique à la dissolution

SOLUTION CONTIENT, OU PEUT CONTENIR :			
l'ammoniaque excès,	Non précipitable par l'ammoniaque en excès,		Du protoxyde de palladium.
Oxyde de bismuth.	Oxyde de cuivre.	Oxyde de cadmium.	
Précipitable par l'eau, après avoir suffisamment évaporé la dissolution.	Couleur bleue de la dissolution ammoniacale. Précipité brun-rouge de la dissolution acide par le ferro-cyanure de potassium.	La dissolution ammoniacale est neutralisée par l'acide hydrochlorique, et précipitée par le carbonate d'ammoniaque.	La dissolution dans les acides est brune ou rouge-brune. L'iodure de potassium y produit un précipité noir.

tre examiné plus loin, ne nous démontre pas facilement si le métal existait
primitif pour s'en assurer. C'est pourquoi, dans le Tableau ci-dessus
té indiqué, quoiqu'il ne puisse pas être précipité, sous cette forme, de la
l'acide nitro-hydrochlorique contient toujours le métal à l'état de bi-
l'étain, etc., le liquide primitif acidulé par l'acide hydrochlorique.
le l'arsenic, etc. Ici encore l'examen du liquide primitif doit nous démon-
l'osmium ont été omis dans ce Tableau, attendu qu'ils ne se rencontrent
permettent d'en supposer d'avance la présence.

TABLEAU III. — *Précipités par l'hydrosulfate d'ammoniaque.*

Traiter le précipité, à chaud, par l'acide hydrochlorique étendu ; examiner au chalumeau le sulfate noir insoluble pour y reconnaître la présence du cobalt ; le dissoudre complètement à la chaleur de l'ébullition en ajoutant un peu d'acide nitrique.

PRÉCIPITATION A FROID PAR UNE DISSOLUTION DE POTASSE EN EXCÈS.

LA DISSOLUTION CONTIENT :

Oxyde de zinc, d'aluminium, de glucinium, de chrôme (1).

Faire bouillir la dissolution de potasse pendant quelque temps.

Précipité :	La dissolution contient :
Oxyde de chrôme.	*Oxydes de zinc, d'aluminium et de glucinium.*

Ajouter de l'acide hydrosulfurique.

Précipité :	La dissolution contient :
Sulfate de zinc.	*Oxyde d'aluminium et de glucinium*

LE PRÉCIPITÉ PEUT CONTENIR :

Du protoxyde de nickel, de cobalt, de manganèse ; de l'oxyde de fer et d'uranium ; des phosphates et des oxalates terreux, ou leurs fluorures ; du protoxyde et du deutoxyde de cérium, de l'oxyde de thorinium, d'yttrium, de zirconium, et de l'acide titanique (2).

Laver le précipité ; le dissoudre dans l'acide hydrochlorique et y ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque.

Le liquide contient :	Le précipité contient :
Protoxyde de cobalt, de nickel et de manganèse.	*Oxyde de fer, d'uranium ; phosphates et oxalates terreux ; fluorure de calcium, protoxyde de cérium, etc.*
Aciduler *faiblement* le liquide par l'acide acétique, et précipiter, à chaud, par l'acide hydrosulfurique.	Faire digérer avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque.

Acide chrômique; en jaune, et les acides de l'arsenic en blanc. (B) *D'une dissolution neutre ou acide:* Le précipité étant insoluble dans l'acide hydrochlorique, et dans l'acide nitrique, *Acide sulfurique,* *Acide sélénique.* Le séléniate de baryte dégage du chlore quand on le fait bouillir avec de l'acide hydrochlorique.	*lution acide :* Le précipité étant insoluble, ou difficilement soluble dans l'acide nitrique. *Acide iodique;* le sel primitif détonne sur des charbons incandescents. *Acide hydrochlorique;* en blanc, soluble dans l'ammoniaque. *Acide hydrobrômique,* se dissout difficilement dans l'ammoniaque. *Acide hydriodique;* précipité jaunâtre, presque insoluble dans l'ammoniaque. *Acide hydrocyanique;* en blanc, se décompose à la chaleur, et, humecté d'acide hydrochlorique, il dégage de l'acide prussique. *Acide hydrosulfurique;* en noir. *Acide sulfureux* et *Acide formique* } Réduisent, à chaud, l'oxyde d'argent.	*Acide oxalique ;* en blanc; insoluble dans l'acide acétique. *Acide tartrique;* en blanc; soluble, à froid, dans la dissolution de potasse. *Acide hydrofluorique;* en blanc; insoluble dans l'acide acétique; soluble en partie dans l'acide hydrochlorique. *Acide citrique ;* le précipité ne se produit qu'à la chaleur de l'ébullition ; il est insoluble dans une dissolution de potasse.	*Acide formique.* On reconnaît l'acide *benzoïque* à la propriété qu'il a d'être précipité de la dissolution concentrée de ses sels par les acides. L'acide *acétique* a la propriété de former de l'éther acétique, et un sel de plomb basique. L'acide *formique* a celle de réduire les oxydes des métaux précieux.	— Toutes les fois que les réactifs généraux accusent la présence d'un acide, ou d'un groupe d'acides, cette présence doit être constatée. Lorsqu'il s'en trouve plusieurs, on doit les distinguer au moyen des réactifs spéciaux qui ont été désignés dans la deuxième partie. Si l'on a lieu de soupçonner la présence des acides *borique*, *silicique* et *hydrofluorique*, on doit toujours, pour ces corps, faire des essais à part.

TABLE DES MATIÈRES.

DEUXIÈME PARTIE.

TROISIÈME PARTIE.

TABLEAUX.

	Précipitation en neutral[illegible]t d'abord par l'acide hydrochlorique, et ensuite par l'ammoniaque ; on fait digérer le précipité avec du carbonate d'ammoniaque.	**Précipité :** *Sulfure de nickel, sulfure de cobalt.* Examiner, pour le cobalt, au moyen du chalumeau ; pour le nickel, dans sa dissolution par l'acide nitrique, au moyen du cyanure de potassium.	**La dissolution contient :** *Protoxyde de manganèse.* Sursaturer par l'ammoniaque, et ajouter de l'hydrosulfate d'ammoniaque. Précipité : *Sulfure de manganèse* (et aussi sulfure de nickel). Examiner avec la soude sur une feuille de platine.	**La dissolution contient :** *Oxyde d'uranium, protoxyde de cérium, etc.* Si la dissolution, ainsi que le précipité qui se forme par l'ébullition, sont jaunes, c'est qu'il y a de l'oxyde d'uranium. — Examiner au chalumeau, de même que pour le protoxyde de cérium, au moyen du sulfate de potasse.	**Le résidu contient :** *Oxyde de fer, phosphates et oxolates terreux, fluorure de calcium*, ainsi que du *protoxyde de cérium*, etc. On examine la dissolution dans l'acide hydrochlorique : pour l'oxyde de fer, au moyen du ferro-cyanure de potassium ; pour l'acide phosphorique, au moyen du deuto-chlorure de fer et de l'acétate d'ammoniaque ; pour l'acide oxalique, au moyen du chlorure de calcium et de l'acétate d'ammoniaque ; et pour le fluor, avec l'acide sulfurique.
Le liquide contient : *Oxyde de glucinium.* Précipitable par l'ébullition. — Examiner au chalumeau.	Le résidu est : *Alumine.* Examiner au chalumeau.				

(1) Lorsque l'oxyde de chrôme et l'oxyde de fer se trouvent tous les deux en présence, les deux corps se suivent selon leur quantité respective ; s'il y a beaucoup d'oxyde de chrôme, l'oxyde de fer ne se dissout qu'en petite quantité dans la potasse, et lorsqu'il y a, au contraire, beaucoup d'oxyde de fer, et peu de chrôme, celui-ci n'est point du tout dissous. On les sépare facilement en les fondant avec du nitre et du carbonate alcalin. — Le phosphate d'alumine offre les mêmes réactions que l'alumine pure, par l'hydrosulfate d'ammoniaque, la potasse, et le chlorhydrate d'ammoniaque.

(2) On n'a plus fait mention, dans ce tableau, des acides tantalique et titanique, ni des terres insolubles dans la potasse ; si l'examen préliminaire signale la présence d'un de ces corps, on les reconnaît qualitativement d'après leurs réactions indiquées pages 29 et suivantes.

TABLEAU

RÉACTIONS des acides inorganiques et organiques
l'acide

ACIDES INORGANIQUES.

Acides volatils

à l'état non décomposé :	à l'état décomposé :
Acide carbonique. Sans odeur. Précipite l'eau de chaux.	*Acide hydriodique.* Vapeurs violettes d'iode.
Acide sulfureux. Odeur du soufre qui brûle. Il est décomposé par SH avec précipitation de soufre.	*Acide hydrobrômique.* Vapeurs brunes de brôme.
Acide hydrosulfurique. Odeur d'œuf pourri. Précipitation en noir avec les sels de plomb.	*Acide hydrocyanique.* Oxyde de carbone brûlant avec une flamme bleue. — Donne aussi de l'acide cyanhydrique avec SO_3 étendu d'eau.—Les combinaisons de *ferrocyanure* et de *ferricyanure* se comportent d'une manière semblable.
Acide hydrochlorique. Dégageant, à l'air, des vapeurs acides.	*Acide chlorique.* Donne un gaz de couleur jaune foncée.
Acide hydrofluorique. Corrode le verre.	*Acide hypochloreux.* Donne du chlore qui est d'un jaune-vert.
Acide nitrique. Donne des vapeurs acides incolores et rutilantes en présence de rognures de cuivre.	*Acide brômique.* Donne des vapeurs de brôme brunes, et de l'oxygène.

No IV.

les plus importants, quand on chauffe leurs sels avec sulfurique.

	ACIDES ORGANIQUES.	
Acides non volatils, ou volatils seulement à une température élevée :	Acides n'étant pas volatils tout seuls :	Acides étant volatils tout seuls :
Acide silicique. *Acide borique.* *Acide phosphorique* *Acides métalliques.* On les trouve en cherchant les oxydes métalliques. *Acide sulfurique.* *Acide sélénique.* *Acide chrômique*. Dégage de l'oxygène en le chauffant avec de l'acide sulfurique concentré.	*Acide oxalique.* Se décompose en acide carbonique et en oxyde de carbone sans noircir. *Acides* { *tartrique.* *racémique.* *citrique.* *malique.* } Se décomposent en noircissant et en dégageant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbonne et de l'acide sulfureux, de même que la plupart des autres acides organiques.	*Acide formique.* Dégage de l'oxyde de carbone pur. *Acide acétique.* Dégage de l'acide acétique non décomposé, et de l'éther acétique en présence de l'alcool. *Acide benzoïque* et *acide succinique.* Ne se décomposent que difficilement, ou pas du tout, avec l'acide sulfurique concentré.

TABLEAU N° V. — *Réactions des acides inorganiques et organiques les plus importants, avec le* CHLORURE DE BARIUM, LE NITRATE D'ARGENT, LE CHLORURE DE CALCIUM, ET LE DEUTO-CHLORURE DE FER.

Par le CHLORURE DE BARIUM, sont précipités :	Par le NITRATE D'ARGENT, sont précipités :	Par le CHLORURE DE CALCIUM, sont précipités :	Par le DEUTO-CHLORURE DE FER, sont précipités, ou changent de couleur :	
(A) *D'une dissolution neutre :* Le précipité étant soluble dans l'acide hydrochlorique ou dans l'acide nitrique, *Acide sulfureux,* —*carbonique,* —*phosphorique,* —*borique,* —*silicique,* —*hydrofluorique* —*oxalique,* —*tartrique,* —*citrique.* } en blanc. Le précipité n'a pas lieu avec les acides tartrique, citrique, borique, ni avec les acides de l'arsenic, en présence des sels ammoniacaux [illegible]	(A) *D'une dissolution neutre :* Le précipité étant soluble dans l'acide nitrique. *Acide phosphorique*, en jaune ou en blanc. —*borique*, en blanc. —*silicique*, blanc. —*chrômique*, rouge. —*oxalique,* —*tartrique,* —*citrique,* } blanc. —*arsénique*, brun. —*arsénieux*, jaune. (B) *Aussi d'une disso-*	*D'une dissolution neutre :* Même en présence de sels ammoniacaux, et de l'ammoniaque libre, *Acide sulfurique ;* complétement, d'une dissolution pas trop étendue, en y ajoutant de l'alcool. *Acide phosphorique ;* en blanc ; récemment précipité ; soluble dans l'acide acétique.	(A) *D'une dissolution parfaitement neutre, sont précipités :* *Acide succinique,* *Acide benzoïque.* } en brun clair. (B) *Dans une dissolution neutre,* donnent une coloration rougeâtre : *Acide acétique,*	*Acides qui ne sont pas précipitables :* *Acide nitrique,* *Acide chlorique.* Leurs sels détonnent sur des charbons incandescents. OBSERVATION

